



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

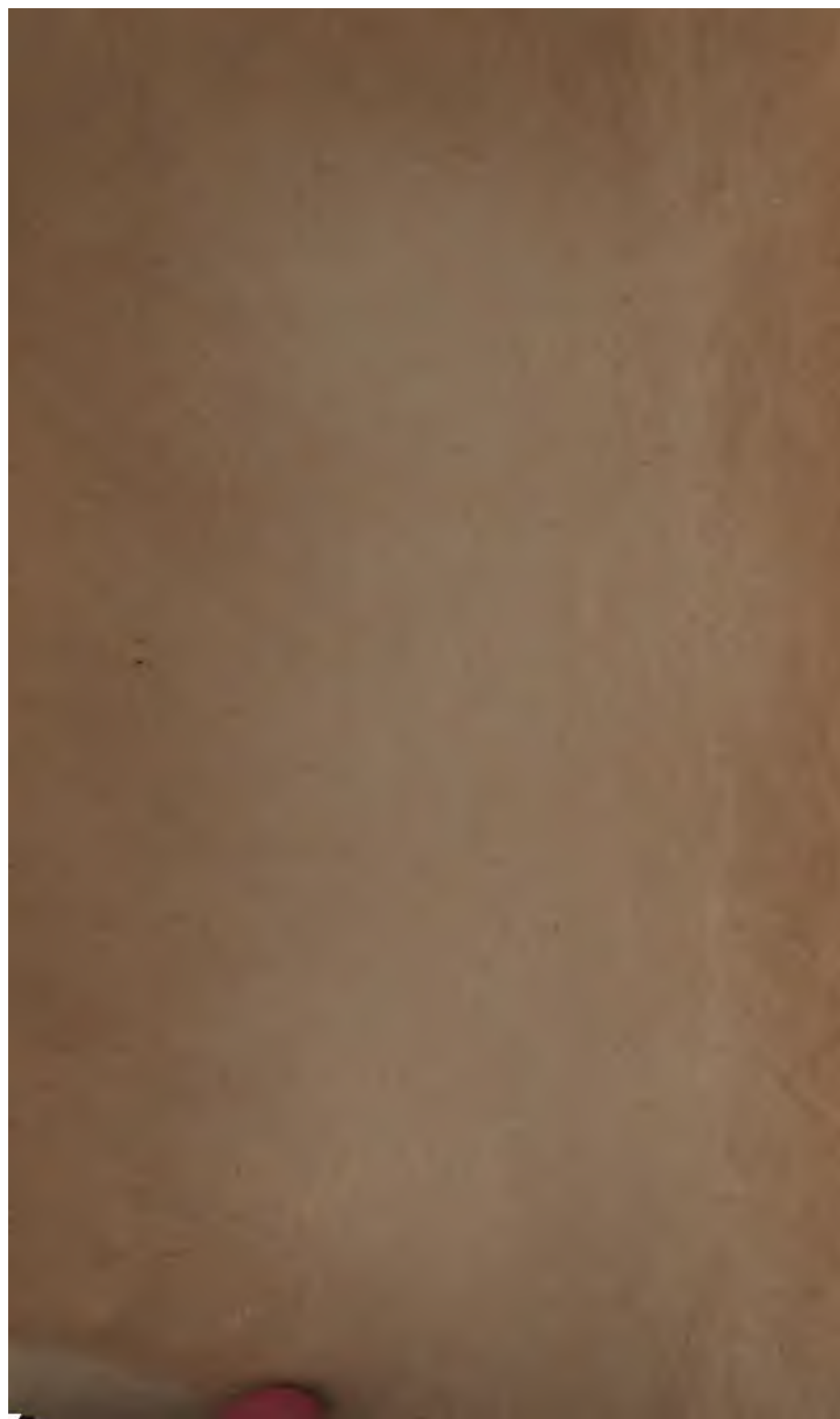
À propos du service Google Recherche de Livres

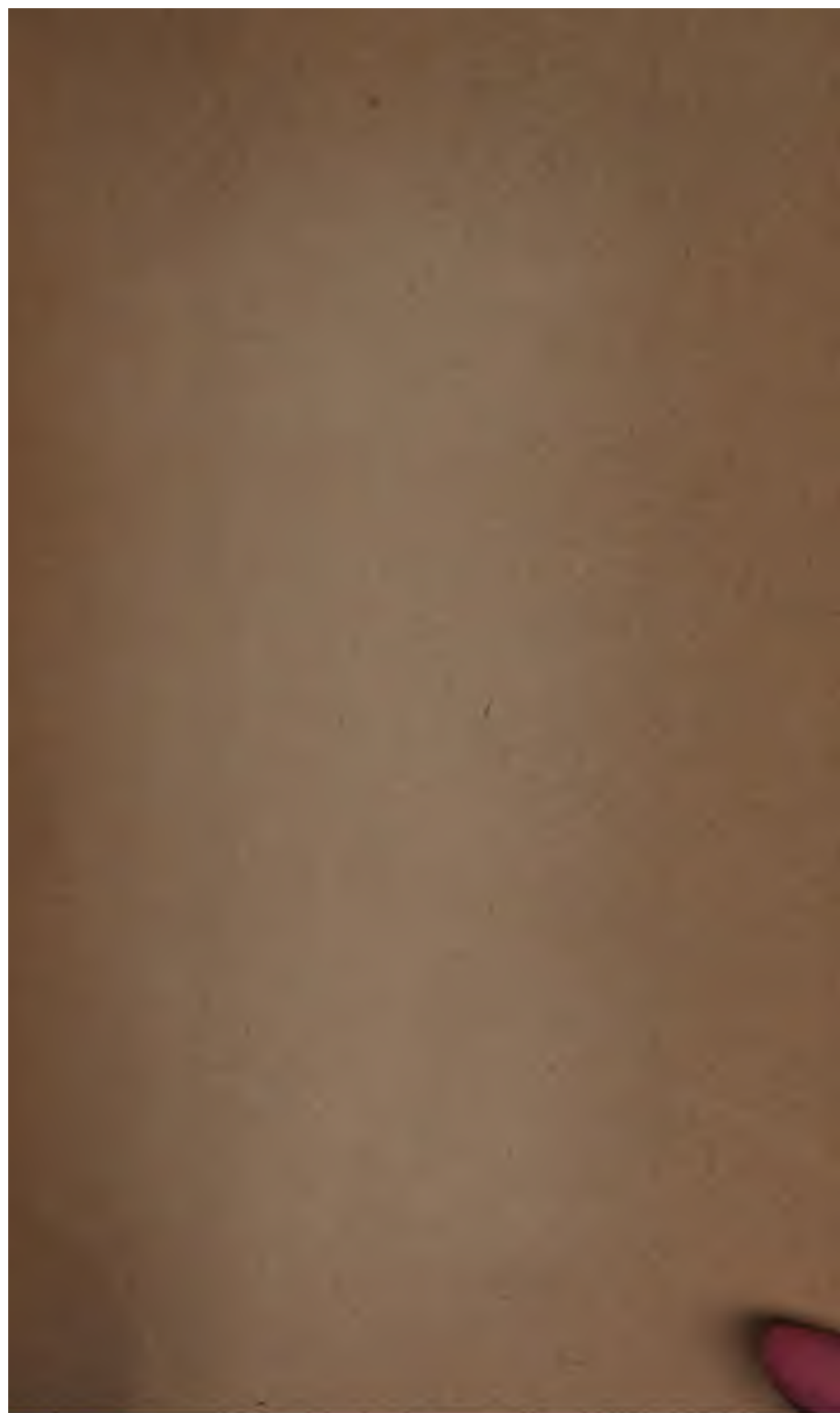
En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>

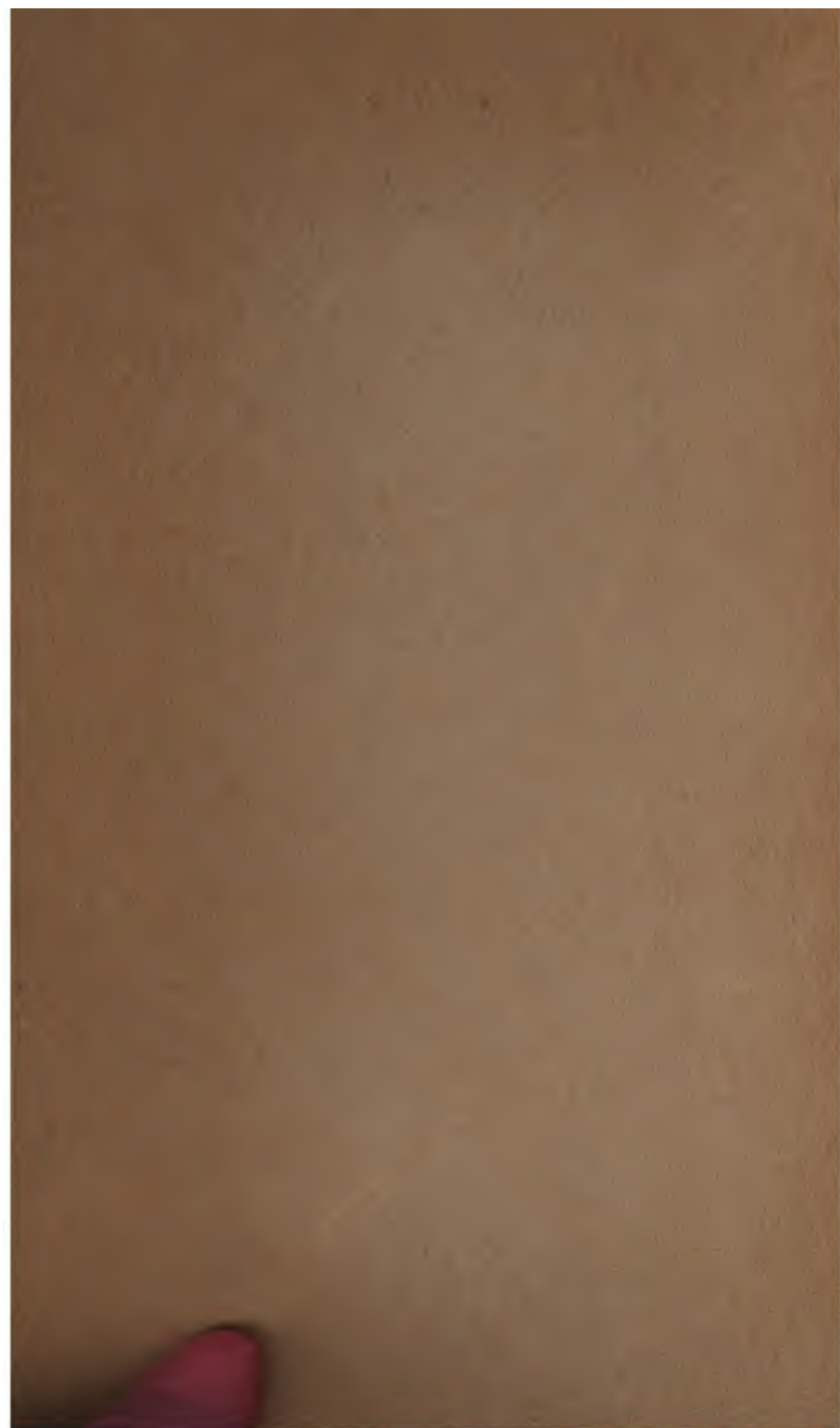
Stanford University Libraries



3 0105 003 354 912







BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Paris. — Société d'imprimerie PAUL DUPONT, 41, rue Jean-Jacques-Rousseau.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT
LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES
PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ
L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE
PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER
LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMITÉ DE RÉDACTION :

MM. PH. DE CLERMONT, P.-T. CLÈVE,
CH. FRIEDEL, CH. GIRARD, H. GROSHEINTZ, A. HENNINGER,
F. LE BLANC, W. GEHSNER, A. PABST, G. SALET, TH. SCHNEIDER,
M. WASSERMANN, ED. WILLM, A. WURTZ.

COLLABORATEURS :

M. BALSCHN, J. CURIE, H. DIETZ, A. ETARD, A. FERNBACH, CH. GUNDELACH,
V. PLANCHON, J. RISLER.

Secrétaire de la Rédaction : M. Th. Schneider.

ANNÉE 1880

2^e SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. TOME XXXIV.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
Boulevard St-Germain, en face de l'École de Médecine

**LIBRARY OF THE
LELAND STANFORD JR. UNIVERSITY.**

a.39007.

SIGNATURES DES RÉDACTEURS DU BULLETIN.

MAR 5^e 1900

MM. M. BALSOHN	M. B.	MM. A. HENNINGER	A. H.
PH. DE CLERMONT. . .	PH. DE C.	W. ECHSNER	W. E.
P.-T. CLÈVE	P. T. C.	A. PABST	A. P.
J. CURIE	J. C.	V. PLANCHON	V. P.
H. DIETZ	H. D.	J. RISLER	J. R.
A. ETARD	A. E.	G. SALET	G. S.
A. FERNBACH	A. FB.	TH. SCHNEIDER	T. S.
CH. FRIEDEL	CH. F.	M. WASSERMANN	M. W.
CH. GIRARD	CH. G.	ED. WILLM	ED. W.
H. GROSHEINTZ	H. G.	AD. WURTZ	A. W.
CH. GUNDELACH	C. GCH.		

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 28 MAI 1880.

Présidence de M. Friedel.

Imprimés adressés à la Société :

Reproduction de quelques substances minérales, par M. E. MONIER.

Sur les terres de la Samarskite, par M. C. MARIGNAC.

Journal de la Société de pharmacie de Constantinople, n° 8, 1880.

Sulla polvere insecticida data dai fiori del Chrysanthemum cinerariæfolium del prof. G. DALSIE.

MM. DELATTRE (Charles), 18, rue Visconti,
GRANDEAU (Henri), 155, boulevard Saint-Germain,
sont nommés membres résidants.

M. A. GAUTIER entretient la Société de ses recherches sur les isomères de la phloroglucine.

M. BOURGOIN indique un procédé de préparation de l'acide malonique donnant de très bons rendements.

M. le docteur THIERNELIN décrit les nouvelles méthodes et les appareils dont il se sert pour la combustion des fucus en vue de l'extraction de l'iode.

2 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

M. GRIMAUX rend compte, en son nom et en celui de M. ADAM, des recherches qui les ont amenés à la synthèse de l'acide citrique.

M. COLSON, en collaboration avec M. GUÉRET, fait connaître un procédé de fabrication de l'acide phosphorique devant servir à enrichir les superphosphates, procédé dans lequel on dissout les phosphates dans l'acide chlorhydrique.

M. FRANCESCO MAURO annonce qu'il s'occupe de l'étude des boromolybdates, analogues aux borotungstates de M. Klein.

M. CHASTAING a étudié les combinaisons de l'uranium avec les pyrophosphates et les métaphosphates alcalins.

M. ESCHACH envoie deux mémoires, le premier intitulé : *Urée, sucre et hypobromite de soude*; le second : *Dosage du sucre contenu dans le lait*.

M. LE PRÉSIDENT communique à la Société une lettre de M. le président de l'Association française pour l'avancement des sciences, par laquelle les membres de la Société sont invités à prendre part au congrès qui aura lieu à Reims.

M. le Président présente à la Société une circulaire votée par le conseil et signée par les présidents actuels et anciens. Il serait à désirer que l'activité de la Société pût se développer, et ce but pourrait être favorisé par la constitution d'un capital suffisant. La circulaire est donc adressée à toutes les personnes s'intéressant à la science et les invite à souscrire des parts de 1000 francs qui donneraient droit au titre de "membre donateur" et à tous les avantages dont jouissent les membres titulaires.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**Sur la densité de vapeur de l'iode; par MM. J. M. CRAFTS
et F. MEIER.**

(FIN.)

(Voir le commencement et la suite du mémoire, pages 501 et 550.)

Nous décrirons ici en détail la méthode pour la mesure des températures, qui a été communiquée à l'Académie des sciences

(séance du 15 mars (1)), et qui a été employée depuis trois mois dans nos expériences; c'est le même procédé qui a servi à M. Meyer, dans son dernier travail sur le chlore gazeux, pour comparer la densité de deux gaz, et il suffit de connaître les capacités du cylindre *a* et de la tige *b* et du tube capillaire *c* pour calculer la température de ses expériences. On remplit le cylindre en porcelaine d'azote sec, et quand ce gaz a bien pris la température de l'enceinte, on le chasse dans un tube gradué avec un gaz dont on peut facilement séparer l'azote par absorption. A cet effet, nous avons essayé l'acide carbonique et l'acide chlorhydrique, et, comme M. Meyer, nous avons préféré ce dernier gaz, après nous être assurés qu'il n'attaque pas notablement la platine, et que le passage d'un courant assez rapide, pendant une demi-heure, ne donne qu'une quantité de gaz inabsorbable inférieure à 0,1^{cc}.

L'absorption instantanée de l'acide chlorhydrique par l'eau donne le moyen de reconnaître sa pureté, et précise nettement le moment où tout l'azote est chassé. C'est une opération qui dure une à deux minutes, et on fait passer, par précaution, deux minutes encore avant de remplir de nouveau le cylindre de porcelaine avec de l'azote, en préparation pour une nouvelle expérience, soit de densité, soit de température.

Pour cette opération, on enlève la partie *c* de l'appareil aussi bien que le tube gradué, et on les remplace par un ajutage semblable à *c*; seulement l'extrémité du tube capillaire est dirigée vers le haut, pour dégager le gaz au-dessous d'un tube gradué posé dans une cuvette pleine d'eau. Un tube en platine pénètre à travers *c* et la tige *b* jusqu'à la partie inférieure du cylindre, et il faut introduire et sortir ce tube très lentement pour éviter qu'un brusque changement de température ne détermine une fente dans le cylindre chauffé. A la plus haute température, le platine se trouve collé contre la surface intérieure du cylindre en porcelaine de Bayeux, quoique cette surface ne soit pas émaillée, et on enlève quelquefois de petits morceaux de porcelaine fondue. Si l'on introduit un fil mince de platine dans le cylindre à cette température, on ne peut plus le sortir avant le refroidissement.

(1) Dans cette communication nous avons omis de dire que l'azote a été employé au lieu d'air dès que les températures atteignaient la chaleur rouge.

4 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Pour calculer la température, il faut connaître le volume V , qui est chauffé à la température que l'on veut mesurer $= T$, aussi bien que le volume de la partie de la tige incomplètement chauffée. On admet que cette partie, aussi bien que la pièce c , ont un volume égal à v , qui prend une série de températures inconnues, mais dont on peut mesurer l'effet total. Nous nous sommes convaincus, par des expériences sur le point de fusion de petits morceaux d'argent et d'or suspendus dans la tige, que la surface inférieure du couvercle m forme une ligne assez nettement tranchée entre V , qui représente toute la partie plongée dans le fourneau, et v qui est la partie en dehors. Après avoir déterminé ces deux volumes par des calibrages (le tube en platine étant en place), on fait un appareil compensateur qui ressemble, en volume et en forme, à la partie v , on le met dans une position semblable, et on détermine par le même moyen, c'est-à-dire le déplacement de l'azote par l'acide chlorhydrique, le volume de gaz qui sort de v , quand on opère à une certaine température. Ce système est semblable à celui que M. Deville a employé dans ses thermomètres à air; seulement notre appareil devant servir en même temps pour les déterminations de densité, oblige à donner un diamètre plus large à la tige, et en attendant la fabrication de tubes en porcelaine de la même dimension que la tige et fermés à un bout, nous nous sommes contentés d'expériences faites avec des tubes en verre de Bohême, qui traversaient le couvercle m du fourneau et avaient leur extrémité inférieure au niveau indiqué plus haut comme limite entre les volumes V et v . Le courant d'air qui pénètre dans le fourneau, à travers l'ouverture du couvercle, empêche le verre de Bohême de fondre, pourvu qu'il ne pénètre pas plus bas que le niveau inférieur du couvercle. Nous espérons pouvoir plus tard contrôler ces essais, mais de nombreuses expériences concordantes nous font espérer qu'ils ne sont pas entachés d'erreurs considérables.

La formule suivante sert à calculer la température T :

$$T = \frac{V(1 + \beta T) - A + a}{(A - a)\alpha.}$$

V = le volume du thermomètre chauffé à T degrés.

A = le volume d'azote mesuré à zéro, qui a été déplacé par

l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire l'azote qui correspond au volume $V + v$.

a = le volume d'azote déplacé de l'appareil compensateur dans une expérience semblable, c'est-à-dire l'azote qui correspond au volume v .

$\alpha = 0,00367$, le coefficient de dilatation des gaz.

$\beta = 0,000016$, le coefficient de dilatation de la porcelaine de Bayeux.

Une expérience peut servir d'exemple.

Le cylindre en porcelaine avec l'ajutage c avait donné par calibrage le volume $V + v = 98,40^{\text{cc}}$. Le volume v égalait $6,0^{\text{cc}}$.

D'où $V = 92^{\text{cc}},40$. On calcule approximativement la température $T = 1400^{\circ}$ et on se sert de cette valeur pour obtenir le binôme de dilatation $(1 + \beta T = 1,0225)$. On a ainsi $V(1 + \beta T) = 94^{\text{cc}},47$.

Le volume d'azote qui correspond à $V + v$ mesuré sur l'eau à $20^{\circ},5$ (bar. = $727,9$), égalait $21,46^{\text{cc}}$ et par conséquent

$$A = \frac{21,45}{1 + 20^{\circ},5 \alpha} \times \frac{709,9}{727,9} = 19,46^{\text{cc}}.$$

Le volume d'azote chassé du compensateur et réduit de la même manière = $4,0^{\text{cc}}$. On en déduit :

$$T = \frac{94,47 - 19,46 + 4,0}{(19,46 - 4,0) 0,00367} = 1392^{\circ}.$$

Pour contrôler l'exactitude de la méthode, nous avons fait deux déterminations de la température du soufre bouillant sous une pression barométrique de $725,45^{\text{mm}}$, qui ont donné, la première 448° et la seconde 445° , au lieu de 445° , qui est le point d'ébullition du soufre correspondant à cette pression barométrique, suivant les tables de Regnault.

Dans chaque expérience, V égalait $120,63^{\text{cc}}$; et $1 + \beta T = 1,0149$.

I. $A_t = 54,0^{\text{cc}}$; $t = 18^{\circ},0$; bar. = $725,45$, d'où $A = 49,58^{\text{cc}}$.

$a_t = 3,6^{\text{cc}}$; $t = 18^{\circ},0$; bar. = $725,45$, d'où $a = 3,31^{\text{cc}}$.

II. $A_t = 53,95^{\text{cc}}$; $t = 16^{\circ},6$; bar. = $725,45$, d'où $A = 49,81^{\text{cc}}$.

$a_t = 3,63^{\text{cc}}$; $t = 21^{\circ},0$; bar. = $725,40$, d'où $a = 3,29^{\text{cc}}$.

Quelques déterminations de la température d'un grand bain de plomb entre 500 et 550° ont donné des résultats satisfaisants en employant alternativement notre procédé et celui décrit par Regnault, dans lequel on ferme un thermomètre à air, à tige

6 . MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

capillaire, au moment où l'on veut déterminer la température, et on mesure ensuite la diminution de pression, quand le thermomètre est entouré de glace. Nous ne citons pas ces données, parce que les moyens de s'assurer que les deux températures que l'on compare sont rigoureusement identiques, manquent quand on opère avec un bain de plomb, et que par conséquent, cette manière de contrôler a moins de valeur que la précédente.

Voici les résultats de plusieurs séries d'expériences faites avant que toutes les modifications, que nous avons jugées nécessaires plus tard, eussent été apportées à l'appareil. On peut constater les variations dans les chiffres qui résultent des modifications en question.

La colonne D donne les densités trouvées, S le poids de l'iode, V le volume d'air déplacé, t la température de l'eau dans le tube calibré au moment de faire la lecture, bar. la hauteur barométrique, et T la température des vapeurs pendant l'expérience. D corr. et V corr. donnent la densité et le volume corrigés approximativement en retranchant le volume d'air qui est entré au moment de laisser tomber la substance dans l'appareil.

Cette correction varie avec la température et avec la matière du vase contenant la substance.

D	Dcorr	S	V	Vcorr	t	bar.	T	REMARQUES.
8.58	9.20	0.0619	6.10	5.8	17.0	738.8	446.0	Température du soufre en ébullition.
8.94	9.26	0.1165	11.68	11.28	24.0	735.9	446.0	
8.48	8.84	0.0632	8.58	8.23	15.5	723.3	445.0	
8.53	8.81	0.1242	13.17	12.77	19.0	722.3	445.0	
8.62	8.92	0.1195	11.95	11.55	14.2	729.2	445.5	
8.68	8.98	0.1268	12.58	12.18	14.2	729.2	445.5	
8.47	8.81	0.0876	8.93	8.58	14.2	729.0	445.5	

Les expériences précédentes furent faites dans un appareil à long corps cylindrique, avec une tige de 7^{mm} de diamètre, et les variations sont principalement dues à la difficulté de maintenir une température bien constante dans cette forme d'appareil.

D	Dcorr	S	V	Vcorr	t	bar.	T	REMARQUES.
8.50	8.80	0.0856	8.86	8.46	17.3	733.4	446.0	Température du soufre en ébullition.
8.47	8.75	0.1210	12.41	12.00	17.0	733.0	446.0	

L'appareil, dans ces deux expériences, avait la partie cylindrique plus courte et plus large et la tige plus petite, et on a eu soin d'introduire le vase contenant la substance avec l'ouverture en bas.

D	Dcorr	S	V	Vcorr	t	bar.	T	REMARQUES.
8.43	8.74	0.1078	10.84	10.46	12.0	731.1	355.0	Température du mercure en ébullition. Température prise avec un thermomètre à air dans un bain de plomb.
8.31	8.72	0.0633	8.50	8.10	12.0	731.1	355.0	
8.17	8.73	0.0676	6.24	5.84	19.1	726.8	394.5	
8.06	8.69	0.0637	6.79	6.39	19.1	726.8	394.5	
8.40	8.81	0.1040	10.65	10.25	13.8	722.5	445.0	
8.49	8.75	0.1203	13.18	12.78	13.0	723.0	445.0	Température du soufre en ébullition.
8.46	8.79	0.1043	10.65	10.25	12.7	723.2	445.0	
8.44	8.69	0.1340	14.19	13.80	18.0	716.1	444.5	Température d'un bain de plomb prise avec un thermomètre à air.
8.29	8.75	0.0631	6.70	6.35	17.1	724.1	508.0	
8.34	8.74	0.0722	7.70	7.35	19.3	723.7	550.0	
8.11	8.70	0.0604	6.63	6.18	19.3	723.7	550.0	

Dans ces dernières expériences, la partie de l'appareil a. b. avait une capacité de 130 à 150^{cc}, la tige b. avait 3 à 4 millimètres de diamètre, et on a observé toutes les précautions décrites, excepté celle de poser le bouchon avant de laisser tomber la substance dans le cylindre chauffé. Il est à noter que les 5 expériences dans lesquelles on avait pris à peu près un décigramme de substance ont donné des résultats très concordants, et nous avons multiplié ces essais, avant d'avoir remarqué la cause d'erreur qui exige une correction, parce que nous supposions que l'iode avait réellement une densité anormale à 445°. On observe que la correction pour le volume d'air qui entre au moment de laisser tomber la substance tend à mettre d'accord les essais faits avec des quantités variables d'iode (ce qui doit être le cas si la correction est légitime) et que les résultats corrigés correspondent avec une densité normale pour cette température.

D	Dcorr	S	V	Vcorr	t	bar.	T	REMARQUES.
6.48*	6.84	0.0991	13.10	12.10	11.5	725.8	590.0	La substance a été pesée dans un vase en argile fait avec un morceau de tuyau de pipe.
6.45*	6.83	0.0977	12.81	12.10	8.8	725.8	610.0	
7.70	8.33	0.0785	8.98	8.30	18.5	728.5	640.0	
7.13	7.69	0.0778	9.59	8.9	18.2	728.6	650.0	
7.43	8.00	0.0800	9.47	8.80	19.0	731.0	665.0	Substance pesée dans un vase très mince en verre de Bohême.
7.55	8.16	0.0781	9.10	8.40	18.5	731.0	670.0	
7.94	8.26	0.0928	10.44	10.01	18.0	716.3	670.0	
8.03	8.33	0.0948	10.57	10.17	18.0	716.0	670.0	
6.49	6.87	0.0931	12.60	11.90	16.5	724.2	850.0	Substance pesée dans un vase en argile.
6.98	7.32	0.12 2	15.81	14.80	11.0	733.7	870.0	
6.67	7.14	0.0839	10.70	10.00	12.0	731.6	870.0	Substance pesée dans un vase en platine.
6.53	6.87	0.0963	12.40	11.80	10.0	733.4	1040	
5.98	6.55	0.0947	13.57	12.90	21.0	728.2	1040	Substance pesée dans un vase en argile.
6.24	6.57	0.0971	13.90	13.20	21.0	727.4	1050	
5.23	5.61	0.0697	11.90	11.10	20.6	725.7	1175	Substance pesée dans un vase en platine.
4.92	5.29	0.0628	11.40	10.60	20.5	725.7	1180	
4.72	5.05	0.0661	11.97	11.20	14.5	739.4	1300	

* Nous ignorons quelle cause d'erreur fait écarter ces deux résultats des autres.

Les dernières expériences, excepté celle à 1300°, furent faites avec un cylindre en porcelaine d'une capacité d'environ 100^{cc} et avec une tige de 7 millimètres de diamètre, chauffé dans un lourd cylindre en fer. Toutes les déterminations de température furent faites par le déplacement de l'azote par l'acide chlorhydrique. La plupart des densités corrigées qui correspondent aux températures inférieures à 1000° ne sont pas très différentes de celles de la série suivante, que nous regardons comme exactes ; mais nous attachons peu d'importance à ces données que nous ne pouvons pas suffisamment contrôler, et nous ne les publions que dans l'espérance qu'elles pourront servir à fournir des indications sur les différences qui existent entre les chiffres que l'on obtient avec un appareil ouvert et avec un appareil fermé de la manière indiquée dans notre dessin. On peut remarquer qu'à partir de 1000° les densités de la dernière série restent plus constantes que celles de la série suivante, que nous regardons comme plus exactes, et nous supposons que ceci peut être attribué à un dégagement de gaz ayant lieu avant que l'on ne place le bouchon, par suite d'une volatilisation trop rapide de l'iode aux plus hautes tem-

pératures. Ces résultats s'approchent plus de la densité de $\frac{2}{3}$ trouvée par M. Meyer dans des expériences où, suivant nous, la diminution du volume, par suite de la résistance de l'eau dans le tube capillaire, équivaut partiellement à notre correction; mais la large place qu'il faut laisser dans des expériences en appareil ouvert à de petites variations dans la manipulation nous empêche de nous prononcer avec confiance sur ce sujet.

Voici une série d'expériences faites de la manière que nous avons décrite plus haut, que nous mettons en ligne avec les chiffres de M. Meyer (1), afin de faciliter une comparaison. Les plus hautes températures sont probablement presque identiques, mais les manières de les mesurer sont différentes, de sorte que celle que nous estimons à 1400° correspond à 1570° dans la table de M. Meyer. La substance a été pesée dans de petits cylindres bouchés en platine pour éviter tout danger d'une augmentation de volume venant d'un gaz ou de l'humidité condensée dans la matière poreuse d'un vase en tuyau de pipe et l'emploi d'un vase en platine a l'avantage qu'il permet de diriger l'ouverture vers le bas.

M. VICTOR MEYER.			MM. CRAFTS ET F. MEIER.			
Température.	Densité.	$\frac{D'}{D}$	N°	Température.	Densité.	$\frac{D'}{D}$
253°-450° 506°	8.89; 8.83; 8.84; 8.85 8.73; 8.71; 8.71	0.99	1	445°	8.70; 8.78; 8.75	
			2	677°-682°	8.06; 8.58	0.91
			3	757°-770°-765°	8.05; 8.28	0.93
842°	6.68; 6.80; 6.80	0.77	4	831°-878°	8.04; 8.11	0.92
1027°	5.75; 5.74	0.65	5	1039°-1053°-1030°	7.18; 7.02; 6.83	0.81
			6	1270°-1280°	6.07; 5.57	0.66
1570°	5.67; 5.60; 5.71; 5.81	0.65	7	1390°	5.23; 5.31	0.60

Voici toutes les données de nos déterminations de température et de densité :

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 13, p. 397.

N°	T		D	S	V	t	bar.	D'/ D		
1	445°	Température du soufre en ébullition.	8.70	0.1183	11.70	15.2	735.2	0.990		
	445		8.78	0.1266	12.49	16.0	731.45	0.999		
	445		8.75	0.1040	10.20	12.9	728.65	0.996		
2	677°	91.94	31.47	4.8	8.06	0.0873	9.43	15.2	736.0	0.917
	682	92.04	31.50	4.8	8.58	0.0983	10.00	15.8	736.0	0.955
3	757	92.04	29.47	4.8	8.05	0.1110	12.03	16.0	731.9	0.946
	770	91.94	29.11	4.8	8.28	0.1138	12.10	16.7	724.9	0.942
4	765	91.41	29.11	4.8						
	831	92.6	27.99	4.8	8.04	0.1161	12.49	12.5	724.2	0.915
5	878	92.6	27.02	4.8	8.11	0.1068	11.44	14.2	723.6	0.923
	1039	91.7	23.93	4.6	7.18	0.1007	12.18	15.0	728.2	0.817
	1059	92.6	23.85	4.6	7.02	0.1008	12.46	15.1	728.2	0.799
6	1030	90.0	23.74	4.6	6.83	0.1004	12.80	16.0	728.2	0.777
	1270	92.53	20.88	4.2	6.07	0.1135	16.58	20.0	729.1	0.691
	1280	92.40	20.76	4.2	5.57	0.0908	14.39	18.8	728.75	0.634
7	1390	92.25	19.47	4.0	5.23	0.0729	12.46	21.4	727.7	0.595
					5.31	0.0727	12.26	21.6	727.6	0.604

La seule cause d'erreur qui nous paraît probable dans cette dernière série d'expériences est une diminution du volume d'air déplacé par suite d'une projection de l'iode dans la tige (b.) ou par une diffusion trop rapide des vapeurs : par conséquent les erreurs d'expériences tendent à augmenter la densité, et nous croyons que l'on peut admettre que les densités les plus faibles approchent le plus de la vérité.

On peut conclure de nos expériences que la densité de l'iode commence à être anormale entre 600° et 700° et qu'elle diminue *progressivement* avec l'accroissement de la température jusqu'à ce que le rapport avec la densité théorique devienne, vers 1390°, égal à 0,60. Nous supposons que cette diminution peut continuer pour atteindre le rapport 0,50 à une plus haute température.

Si l'on peut attribuer la densité anormale de l'iode à la dissociation, nous admettons que le molécule I_2 tend à se séparer en deux atomes $I + I$; ou bien qu'un groupe qui représente une unité physique se sépare en deux parties. Nous ne croyons pouvoir fonder sur ces données aucune nouvelle hypothèse sur la constitution de l'iode.

L'un de nous a trouvé, dans des essais préliminaires effectués à la plus haute température (1) du fourneau Perrot, que le chlore avait une densité presque normale, et que le rapport entre la densité trouvée et la densité théorique était, pour le brome, environ 0,8, et pour l'iode, environ 0,66. On voit que, dans le groupe des halogènes, ce rapport diminue à mesure que le poids moléculaire augmente, de sorte que les poids de volumes égaux de brome et d'iode sont à peu près dans le rapport de $\frac{444}{528} = 0,84$

à une haute température au lieu de $\frac{80}{127} = 0,63$. Nous espérons que de nouvelles expériences feront ressortir les relations entre le poids moléculaire et la densité anormale et qu'elles permettront de tracer avec une exactitude suffisante les courbes de densité à différentes températures. Il nous paraît possible que l'étude des autres groupes périodiques d'éléments permette de découvrir des relations analogues.

La table suivante donne les densités attribuées à la vapeur d'iode par différents observateurs :

Température.	Deville et Troost.	Victor Meyer.	Crafts et F. Meier.
860°	Densité = 8.70	5.75	8.07
1040	8.72	5.75	7.01

La différence entre les densités trouvées par MM. Deville et Troost à 860° dans les vapeurs du cadmium et nos chiffres est faible : ce n'est qu'à 1040° que la divergence dépasse les erreurs possibles de l'expérience, et qu'il faut admettre des densités différentes pour l'iode, suivant que l'on opère par la méthode de M. Dumas ou par celle de M. Meyer.

Dans une communication lue à la Société chimique de Paris avant que nous eussions connaissance du dernier travail de M. Meyer, nous avons proposé, comme lui, l'hypothèse qu'un mélange d'air, en diminuant la tension de l'iode, pourrait accélérer la dissociation. Or, comme l'iode est en présence de l'air dans nos expériences et non dans celle de MM. Deville et Troost, il faudra rechercher si la divergence des résultats peut s'expliquer

(1) *Comptes rendus*, 26 janvier 1880. Il faut tenir compte de cette indication de température en lisant l'endroit dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 13, p. 401, où M. Meyer cite ce travail.

par cette cause. Nous avons déjà dit que nous n'avons jusqu'ici pu trouver dans nos expériences aucune relation entre la diminution de la densité et la rapidité de la volatilisation.

Dans ce mémoire, nous avons discuté quelques détails du procédé de M. Meyer, parce que nous supposons que les différences entre nos résultats et les siens peuvent trouver leur explication par la divergence de nos manières d'opérer, mais nous sommes loin de vouloir critiquer, en général, son excellente méthode, et nous pouvons résumer en peu de mots notre opinion sur son utilité. M. Meyer a inventé un procédé nouveau, qui est incomparablement plus commode que les autres que nous connaissons déjà. Quant à l'exactitude, immédiatement après sa première publication, l'un de nous s'en est servi pour une série d'observations sur un corps organique très pur et qui résiste extrêmement bien à l'action de la chaleur, la benzophénone, et en suivant exactement les indications données par M. Meyer, il a obtenu des résultats tout à fait satisfaisants à des températures allant de 355° à la chaleur du rouge naissant (environ 520°). On apprend très vite à apprécier les deux phases de l'opération, à laisser échapper l'air qui est déplacé par le bouchon et une partie de celui qui provient de la chute du vase, et à mesurer seulement un volume d'air qui correspond avec la vaporisation de la substance (1). Ainsi, l'appareil, dans sa forme primitive, est plus simple que le nôtre, et paraît se prêter à la résolution de presque tous les problèmes de densité qui peuvent se présenter à un chimiste. Nous ne jugeons aucune modification nécessaire, excepté dans le cas d'expériences de contrôle où l'on veut écarter toute cause d'incertitude, ou bien pour des opérations à haute température où une volatilisation trop rapide de la substance empêche d'observer les deux phases de l'opération.

La résistance de l'eau dans le tube de dégagement empêche l'appareil de M. Meyer de donner des indications sensibles d'un changement de température et ce manque de sensibilité a quelquefois des inconvénients.

Depuis la publication dans les Comptes rendus de notre table

(1) Nous avons déjà dit que dans certaines limites de température la perte d'air qui résulte des forces capillaires de l'eau dans l'étroit tube de dégagement est assez bien compensée par une partie de l'air introduit pendant la chute du vase.

des densités de l'iode à différentes températures et depuis que le présent mémoire a été envoyé à la Société chimique, MM. Deville et Troost ont communiqué à l'Académie (*Comptes rendus*, t. 99, p. 773) de nouvelles déterminations du point d'ébullition du zinc qui l'abaisse à environ 940 degrés pour une distillation faite dans un creuset en plombagine. Si l'on recalcule la densité de l'iode d'après les données de leur mémoire dans les *Annales de chimie et de physique*, t. 58, p. 293, en substituant cette température à la place de 1040 dans leur formule (p. 285), et en se servant du coefficient de dilatation de la porcelaine établi ultérieurement (*Comptes rendus*, t. 59, p. 169), on arrive au nombre 7.92 pour la densité de l'iode à 940°. Nos déterminations indiqueraient une densité d'environ 7.6 à 7.7 pour cette même température.

La nouvelle détermination de MM. Deville et Troost, se rapproche de celle de M. Ed. Becquerel (*Annales de chimie et de physique*, t. 68, p. 73), qui a trouvé 930 degrés pour le point d'ébullition du zinc. Il faut remarquer que ce dernier indique 746. 3 degrés comme le point d'ébullition du cadmium. Si l'on refaisait de la même manière le calcul des deux déterminations de MM. Deville et Troost, de la densité de l'iode dans les vapeurs du cadmium, on aurait un chiffre encore plus fort que le nôtre. Nous ne croyons pas que cette rectification des chiffres de MM. Deville et Troost soit légitime, parcequ'ils ont chauffé sans doute l'iode et le thermomètre à air dans des conditions analogues. Leurs premières mesures de température se rapportent réellement à leurs expériences de densité; mais ils ont démontré l'incertitude qu'il peut y avoir en employant ce moyen de chauffage et il est possible que les nouvelles déterminations de la densité de l'iode, qu'ils comptent faire, donnent des valeurs plus faibles que les premières. En tout cas il convient pour le moment de ne pas exprimer une opinion définitive sur une question, qui sera abordée de nouveau par les chimistes qui ont inventé les procédés de recherches de ce genre à hautes températures.

Nous avons pu dans ces derniers jours répéter avec de nouveaux appareils une série de déterminations de température, qui confirment celles que nous avons données dans la dernière table.

14 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Des tubes en porcelaine de Bayeux exactement semblables aux tiges des cylindres ont été employés comme tubes compensateurs, et l'appareil a été enveloppé dans deux creusets de la manière indiquée dans le dessin.

La première colonne donne en litres la quantité de gaz brûlée par minute ; on remarquera que la température n'augmente pas une fois que la consommation dépasse une certaine limite.

LITRES.	T	V	A	a
29	1191°	87.31	22.63	6.06
37	1371	87.31	20.71	5.89
60	1331	87.21	20.63	5.50
80	1318	87.21	20.72	5.47
80	1352	87.21	20.10	5.47

Deux nouvelles déterminations de la densité de la vapeur d'iode ont été faites en observant toutes les précautions que nous avons indiquées. La substance fut pesée dans de petits cylindres en porcelaine émaillée et l'iode fut fondu avant d'être pesé afin de pouvoir renverser les vases en les introduisant dans l'appareil.

T	V	A	a	DENSITÉ.	SUR- TANCE.	VOLUME.	t	bar.	D' D
1468	91.8	20.91	5.73	5.06 5.07	0.0521 0.0636	9.07 11.14	18.4 19.9	727.65 727.65	0.576 0.577

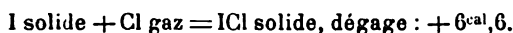
On voit, en regardant la colonne $\frac{D'}{D}$ qui donne le rapport entre la densité trouvée et la densité théorique, que ces chiffres s'approchent davantage de la densité, que nous supposons que l'iode peut atteindre à de plus hautes températures et qui serait moitié de la densité normale. Le cylindre de porcelaine a été entouré d'une feuille de platine et chauffé directement dans la flamme d'un grand fourneau Perrot, de sorte que cette expérience offre moins de sécurité pour la distribution égale de la chaleur, mais on a pu arriver à une température plus haute. C'est la seule expérience que nous ayons faite à flamme nue dans le grand fourneau Perrot ; les autres, faites dans un fourneau plus petit, avaient donné une température inférieure.

Sur quelques composés des corps halogènes ; par M. BERTHELOT.

1. J'ai entrepris de mesurer la chaleur de formation des composés que les corps halogènes forment soit entre eux, soit avec leurs sels alcalins, cette étude ayant pour objet d'éclaircir les déplacements réciproques de ces éléments.

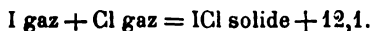
2. *Protochlorure d'iode.* — Les expériences ont été faites par analyse et par synthèse.

Par analyse, j'ai obtenu avec le chlorure d'iode cristallisé, décomposé au moyen de l'acide sulfureux étendu :



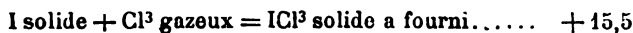
Par synthèse : $+ 6,8$. — Moyenne des deux $+ 6,7$.

D'où



3. *La chaleur de fusion* de ICl a été trouvée $+ 2,3$.

4. *Trichlorure d'iode.* — *Par synthèse* :



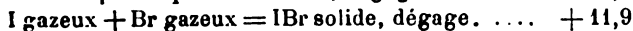
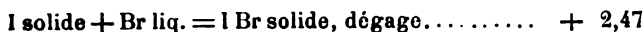
Par analyse (même procédé que ci-dessus) : $+ 17,1$.

La moyenne est : $+ 16,3$; l'iode gazeux, on aurait : $+ 21,7$.



Mais tous ces résultats ne présentent pas une grande certitude, à caus : de la formation lente et de la dissociation du trichlorure d'iode.

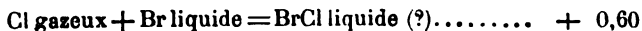
5. *Bromure d'iode.* *Par synthèse* :



Ce nombre est extrêmement voisin de $+ 12,1$, obtenu pour la formation du chlorure d'iode solide au moyen des éléments gazeux, c'est-à-dire dans des conditions comparables.

6. *Chlorure de brome.* — Le brome introduit dans le chlore gazeux s'y combine ; mais le composé reste liquide et offre tous les signes d'une dissociation. Aussi la mesure de la chaleur dégagée s'applique-t-elle en réalité à un mélange du composé proprement dit avec une certaine dose de brome et même de

chlore dissous. Je donne le chiffre obtenu à titre de renseignement ; j'ai opéré, bien entendu, à équivalents égaux :



Avec le brome gazeux, on aurait obtenu + 4,6.

Si l'on remarque la presque identité des chaleurs de formation des chlorure et bromure d'iode, et si l'on compare la chaleur de formation du chlorure d'iode liquide au moyen des éléments gazeux, soit + 9,8, à celle du chlorure de brome + 4,6, on est conduit à penser que le chlorure de brome était dissocié à moitié environ, dans les conditions des mesures précédentes : cela sous toutes réserves.

Venons maintenant aux combinaisons des éléments halogènes avec leurs sels alcalins.

7. *Iodure de potassium ioduré*, KI^3 . — On sait que ce composé a été obtenu sous forme cristallisée par M. St. Johnson, en 1877. Il se prépare en dissolvant 2^{es} d'iode dans une solution très concentrée d'iodure de potassium et en évaporant sous une cloche, au moyen de l'acide sulfurique concentré. On obtient ainsi à la longue de gros cristaux noir-violet, lamelleux, dont l'aspect rappelle celui de l'iode. J'en ai vérifié la composition par l'analyse et déterminé la chaleur de formation.

La formation du triiodure solide, rapporté à l'iode solide



répond à un phénomène thermique sensiblement nul.

Mais, si l'on rapporte la réaction à l'iode gazeux, afin de la rendre comparable à la formation des perchlorures, peroxydes, etc., on trouve :



8. La dissolution de l'iode, I^2 , dans l'iodure de potassium concentré, absorbe de la chaleur : — 0,78 : quantité qui représente seulement le quart de la chaleur de fusion de l'iode.

La dissolution de l'iode liquide dans la même liqueur, calculée vers 0°, dégagerait au contraire : + 1,5 environ. C'est donc à tort que la chaleur de dissolution de l'iode avait été réputée nulle.

Elle diminue quand on opère avec un iodure plus dilué. Cependant, même avec une liqueur qui contient 1/2 KI dans 1 litre,

c'est-à-dire voisine de $KI + 110H^2O^2$, la dissolution de I^2 (en présence de $12KI$) absorbe — 0,26.

A partir de l'iode gazeux, on aurait + 10,5 dans une solution étendue d'iodure de potassium ; + 10,0 dans une solution très concentrée.

9. *Bromure de potassium bromuré* KBr^3 (?). — Le brome forme avec le bromure de potassium un composé analogue au triiodure. On sait depuis longtemps que le brome se dissout abondamment dans les solutions de bromure de potassium, surtout concentrées. Cette dissolution, opérée avec une solution $KBr + 28HO$, a dégagé, à 15° (Br^2 en présence de $5KBr$ environ) : + 3,53.

Si le brome avait été solide, on aurait obtenu + 3,3.

A partir du brome gazeux, on aurait eu + 11,5 ; valeur voisine de celle que fournit l'iode gazeux (+ 10,0), en se dissolvant dans l'iodure de potassium.

J'ai cherché à aller plus loin et à opérer sur le bromure bromuré isolé de l'eau. On obtient en effet un tel composé en abandonnant pendant quelques jours, dans un vase fermé, du bromure de potassium sec et très finement pulvérisé avec du brome liquide, employé dans la proportion de 2^{eq} de bromure pour 1^{eq} de brome, c'est-à-dire avec un excès du sel solide. Le brome disparaît peu à peu, et il se forme un composé orangé et cristallin. Cependant ce composé offre toujours les caractères d'un corps dissocié.

La chaleur de formation d'après mes mesures, peut être évaluée :

KBr solide + Br^2 liquide, dégage... + 2,94 ; Br^2 solide : + 2,7.

On aurait encore

KBr solide + Br^2 gazeux, vers 0° ... + 10,9.

Il est digne de remarque que ce dernier nombre est presque identique avec la chaleur de formation du triiodure de potassium au moyen de l'iode gazeux, soit + 10,8 : rapprochement comparable à celui qui a été fait plus haut entre les chlorure et bromure d'iode. J'ajouterai encore que la chaleur dégagée par Cl^2 fixé sur ICl , soit + 9,5, est voisine de la chaleur dégagée par Br^2 gazeux fixé sur KBr , comme aussi de la chaleur dégagée par I^2 gazeux fixé sur KI .

Observons ici l'analogie des polyiodures et polybromures avec

les polysulfures et peroxydes alcalins. L'aptitude à accumuler plusieurs équivalents d'un même élément dans une même série de combinaisons, formées en proportions multiples, n'a rien qui caractérise l'oxygène ou le soufre, de préférence aux éléments halogènes; le plus souvent même, il y a parallélisme complet entre la série des dérivés oxygénés ou sulfurés d'un même métal et la série des dérivés chlorurés, bromurés ou iodurés de ce métal, tous les dérivés étant rapportés au poids équivalent du métal. Ce sont là des rapprochements certains, que la notation équivalente manifeste, tandis que la notation atomique tend à les masquer, en obscurcissant la signification naturelle de la loi des proportions multiples.

Séparation du cadmium et du zinc; par M. A. YVER.

Dans un travail inséré aux *Annales de chimie et de physique* (1), M. Riche a indiqué un procédé de dosage du zinc soit par la décomposition de l'acétate, soit par l'électrolyse d'une liqueur sulfurique. Depuis, un certain nombre de travaux ont été publiés par différents auteurs sur ce sujet. MM. Beilstein et L. Jawein, tout en confirmant les recherches de M. Riche, emploient le procédé suivant: la solution nitrique ou sulfurique de zinc est additionnée de soude caustique jusqu'à précipitation, puis de cyanure de potassium jusqu'à redissolution du précipité; l'électrolyse se fait au moyen de 4 éléments Bunsen. Le dosage du cadmium a été effectué par les mêmes auteurs et dans les mêmes conditions, le courant étant fourni par 3 éléments.

M. Millot a récemment indiqué un procédé de dosage du zinc par l'électrolyse d'une solution renfermant le zinc en dissolution dans la potasse. Enfin M. Edgard Smith obtient un dépôt de cadmium métallique en électrolysant au moyen d'un courant fort une solution d'acétate de cadmium.

Ces divers procédés présentent l'inconvénient de ne pouvoir servir à la séparation du cadmium et du zinc, ces deux métaux se précipitant en même temps dans les conditions indiquées par les auteurs.

La séparation s'effectue d'une manière absolue de la façon suivante.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4^e série, t. 36, p. 351.

La solution renferme le cadmium et le zinc à l'état d'acétates, on l'additionne d'acétate de soude (2 à 3 grammes), puis de quelques gouttes d'acide acétique, et on électrolyse la liqueur obtenue par 2 éléments Daniell, modèle ordinaire (les conditions sont celles indiquées par M. Riche pour le dosage du zinc dans son mémoire). Le cadmium seul se dépose au pôle négatif en couche cristalline et le zinc reste en dissolution. L'opération a lieu à chaud et exige trois à quatre heures pour des quantités de 0^{gr},180 à 0^{gr},210 de cadmium et autant de zinc; on effectue le dépôt sur le creuset, puis on retire la liqueur dans laquelle on peut précipiter le zinc par le procédé de M. Riche; on lave le dépôt à l'eau, puis à l'alcool, on sèche et l'on pèse. Les résultats sont exacts.

Si l'on se trouve en présence de cadmium et de zinc à l'état de sulfates, on additionne la liqueur d'acétate de soude (2 à 3 grammes) et de quelques gouttes d'acide acétique; l'opération s'exécute comme la précédente. Les résultats sont exacts.

On pourrait additionner d'ammoniaque la dissolution sulfurique de cadmium et de zinc, et ajouter du sulfate d'ammoniaque.

Dans la liqueur obtenue électrolysée par 2 éléments Daniell, le cadmium seul se sépare au pôle négatif; malheureusement, le dépôt est peu adhérent, et le procédé n'est pas à recommander; les résultats sont cependant exacts.

Ce travail a été fait au laboratoire du ministère de l'agriculture et du commerce.

Sur la reproduction de l'analcime; par M. A. de SCHULTEN.

Au cours des expériences que j'ai entreprises sur la reproduction, par voie humide, des silicates cristallisés, j'ai obtenu les résultats suivants que je communique aujourd'hui à la Société.

Chauffant à 180°-190° en tubes scellés et pendant dix-huit heures une certaine quantité de silicate de soude en solution aqueuse, je remarquai après refroidissement un dépôt de cristaux microscopiques, très régulièrement constitués et pré-

(1) Extrait du *Journal de pharmacie et de chimie*, janvier 1880, 5^e série, t. 1, p. 43.

les polysulfures et peroxydes alcalins. L'aptitude à accumuler plusieurs équivalents d'un même élément dans une même série de combinaisons, formées en proportions multiples, n'a rien qui caractérise l'oxygène ou le soufre, de préférence aux éléments halogènes; le plus souvent même, il y a parallélisme complet entre la série des dérivés oxygénés ou sulfurés d'un même métal et la série des dérivés chlorurés, bromurés ou iodurés de ce métal, tous les dérivés étant rapportés au poids équivalent du métal. Ce sont là des rapprochements certains, que la notation équivalente manifeste, tandis que la notation atomique tend à les masquer, en obscurcissant la signification naturelle de la loi des proportions multiples.

Séparation du cadmium et du zinc; par M. A. YVER.

Dans un travail inséré aux *Annales de chimie et de physique* (1), M. Riche a indiqué un procédé de dosage du zinc soit par la décomposition de l'acétate, soit par l'électrolyse d'une liqueur sulfurique. Depuis, un certain nombre de travaux ont été publiés par différents auteurs sur ce sujet. MM. Beilstein et L. Jawein, tout en confirmant les recherches de M. Riche, emploient le procédé suivant: la solution nitrique ou sulfurique de zinc est additionnée de soude caustique jusqu'à précipitation, puis de cyanure de potassium jusqu'à redissolution du précipité; l'électrolyse se fait au moyen de 4 éléments Bunsen. Le dosage du cadmium a été effectué par les mêmes auteurs et dans les mêmes conditions, le courant étant fourni par 3 éléments.

M. Millot a récemment indiqué un procédé de dosage du zinc par l'électrolyse d'une solution renfermant le zinc en dissolution dans la potasse. Enfin M. Edgard Smith obtient un dépôt de cadmium métallique en électrolysant au moyen d'un courant fort une solution d'acétate de cadmium.

Ces divers procédés présentent l'inconvénient de ne pouvoir servir à la séparation du cadmium et du zinc, ces deux métaux se précipitant en même temps dans les conditions indiquées par les auteurs.

La séparation s'effectue d'une manière absolue de la façon suivante.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4^e série, t. 30, p. 351.

La solution renferme le cadmium et le zinc à l'état d'acétates, on l'additionne d'acétate de soude (2 à 3 grammes), puis de quelques gouttes d'acide acétique, et on électrolyse la liqueur obtenue par 2 éléments Daniell, modèle ordinaire (les conditions sont celles indiquées par M. Riche pour le dosage du zinc dans son mémoire). Le cadmium seul se dépose au pôle négatif en couche cristalline et le zinc reste en dissolution. L'opération a lieu à chaud et exige trois à quatre heures pour des quantités de 0^{gr},180 à 0^{gr},210 de cadmium et autant de zinc; on effectue le dépôt sur le creuset, puis on retire la liqueur dans laquelle on peut précipiter le zinc par le procédé de M. Riche; on lave le dépôt à l'eau, puis à l'alcool, on sèche et l'on pèse. Les résultats sont exacts.

Si l'on se trouve en présence de cadmium et de zinc à l'état de sulfates, on additionne la liqueur d'acétate de soude (2 à 3 grammes) et de quelques gouttes d'acide acétique; l'opération s'exécute comme la précédente. Les résultats sont exacts.

On pourrait additionner d'ammoniaque la dissolution sulfurique de cadmium et de zinc, et ajouter du sulfate d'ammoniaque.

Dans la liqueur obtenue électrolysée par 2 éléments Daniell, le cadmium seul se sépare au pôle négatif; malheureusement, le dépôt est peu adhérent, et le procédé n'est pas à recommander; les résultats sont cependant exacts.

Ce travail a été fait au laboratoire du ministère de l'agriculture et du commerce.

Sur la reproduction de l'analcime; par M. A. de SCHULTEN.

Au cours des expériences que j'ai entreprises sur la reproduction, par voie humide, des silicates cristallisés, j'ai obtenu les résultats suivants que je communique aujourd'hui à la Société.

Chauffant à 180°-190° en tubes scellés et pendant dix-huit heures une certaine quantité de silicate de soude en solution aqueuse, je remarquai après refroidissement un dépôt de cristaux microscopiques, très régulièrement constitués et pré-

(1) Extrait du *Journal de pharmacie et de chimie*, janvier 1880, 5^e série, t. 1, p. 43.

sentant la forme du trapézoèdre régulier parfois modifiée par les facettes du cube.

Ces cristaux sont ancrés dans une couche de silice floconneuse.

Pour les en séparer, je traite alternativement toute la masse par une solution étendue de soude caustique et par l'acide chlorhydrique.

La composition de ces cristaux est la suivante :

Eau.	Chaux.	Alumine.	Soude.	Silice.
8,57	Traces	21,84	15	54,59

Si l'on se reporte à la composition centésimale de l'analcime :

Eau.	Alumine.	Soude.	Silice.
8,16	23,36	14,06	54,42

on reconnaît l'identité de cette matière avec les cristaux que nous avons obtenus.

Cette identité est d'ailleurs justifiée par la forme cristalline.

Si, dans l'opération que je viens de décrire, je remplace le silicate de soude par une lessive de soude caustique, j'obtiens des cristaux de dimensions plus considérables, mais toujours en assez petite quantité.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Riban, à la Sorbonne.

Sur les combinaisons de l'uranium avec les pyrophosphates et les métaphosphates alcalins ; par M. P. CHASTAING.

ACIDES PHOSPHORIQUES ET URANE.

I. — *Phosphate de soude et acide orthophosphorique.* — On sait que l'acide phosphorique libre, en digestion avec le sesquioxyde d'uranium, donne une masse saline jaune, qui se dissout en partie par l'ébullition. La partie insoluble constitue du phosphate diuranique $\text{PhO}^3\text{2U}^3\text{O}^3.\text{HO}+3\text{HO}$ qui perd ses 3HO de 120° à 170° . La partie soluble donne par évaporation un dépôt jaune cristallin $\text{PhO}^3\text{U}^3\text{O}^3\text{2HO}+3\text{HO}$ (1). En présence d'acétate d'urane, les phosphates alcalins donnent un précipité dont la formule est $\text{PhO}^3\text{2U}^3\text{O}^3.\text{HO}+8\text{HO}$; — si la liqueur contient des

(1) Werther. *Jour. für prakt. Chem.*, t. 43, p. 321.

sels ammoniacaux, il devient $\text{PhO}^5\text{2U}^2\text{O}^3\text{AzH}^4\text{O} + 8\text{HO}$; s'il n'y a ni acétate alcalin, ni ammoniacque, la formule est $\text{PhO}^5\text{3U}^2\text{O}^3$.

II. — 1. *Pyrophosphate de soude*. — Une solution d'acétate d'urane avait une concentration telle que $23^{\text{cc}},4$ précipitaient exactement $0,10\text{PhO}^5$, combiné à la soude à l'état d'acide orthophosphorique. Or, si au lieu de verser cette solution d'acétate d'urane dans le phosphate de soude, on l'introduit dans une solution contenant $0,10\text{PhO}^5$ à l'état de pyrophosphate de la même base, on constate, avec le ferrocyanure de potassium, qu'il y a de l'urane en solution après avoir versé seulement $16^{\text{cc}},2$ au lieu de $23^{\text{cc}},4$. Dans d'autres cas, il suffisait de $17^{\text{cc}} - 16^{\text{cc}} - 15^{\text{cc}},5$, alors que la solution d'urane devait être employée à la dose de $22^{\text{cc}},2$ pour précipiter le même poids d'acide phosphorique.

Il était donc évident ou que le précipité formé avec le pyrophosphate de soude contenait plus d'acide phosphorique que celui donné par le phosphate sodique, ou qu'une partie seulement de l'acide pyrophosphorique était précipitée.

En règle générale, la quantité de liqueur employée était environ les $2/3$ de ce qu'elle aurait été avec l'acide orthophosphorique.

2. *Analyse du précipité*. — Dans un poids donné du précipité, on dosait l'acide phosphorique par les pesées, l'urane volumétriquement, et le calcul par différence servait à vérifier les résultats. L'acide phosphorique était dosé à l'état de phosphate de bismuth ou de phosphate ammoniaco-magnésien pesé après transformation en pyrophosphate de magnésie.

Le dosage de l'uranium a été fait volumétriquement en employant une solution de permanganate de potasse, comme l'a indiqué Belohoubec (1).

La moyenne des chiffres trouvés est $80,12\%$ d'urane.

Le dosage de l'acide phosphorique varie entre $19,75$ et $19,90\%$.

Or, si l'on prend pour l'uranium l'équivalent admis par Ebelmen, $59,4$, le phosphate diuranique doit contenir : acide phosphorique, $19,91\%$, urane $80,09$. Avec l'équivalent fixé par M. Péligot, il faudrait : acide phosphorique, $19,78\%$, urane, $80,22$.

La formule est donc, en ne tenant point compte de l'eau, $\text{PhO}^5.2\text{U}^2\text{O}^3$.

(1) Belohoubec. *Jour. für prakt. Chem.*, t. 99, p. 23. Voir Bolley et opp, édit. 1877, p. 384.

3. *Eau.* — Le dosage de l'eau nous a donné dans ce sel plus de $3 \frac{1}{2}$ HO, pour $\text{PhO}^5\text{2U}^2\text{O}^3$. La formule $\text{PhO}^5\text{2U}^2\text{O}^3\text{4HO}$ semble plus probable.

A 110° , ce sel conserve $2 \frac{1}{2}$ HO. Ce précipité diffère par conséquent de celui que donne le phosphate de soude dont la formule est $\text{PhO}^5\text{2U}^2\text{O}^3\text{9HO}$, devient à 100° , $\text{PhO}^5\text{2U}^2\text{O}^3\text{7HO}$ et est $\text{PhO}^5\text{2U}^2\text{O}^3$ à 120° (Werther).

Le pyrophosphate de soude donne donc un précipité qui, à 100° , est $\text{PhO}^5\text{2U}^2\text{O}^3\text{4HO}$.

4. Le précipité est bien un pyrophosphate, car avec le molybdate d'ammoniaque il ne donne point de précipité jaune.

5. La liqueur où s'est formé le pyrophosphate d'urane contient un sel double d'urane et de sodium non déterminé.

III. — *Métaphosphate de soude et acide métaphosphorique.* —

1° *Métaphosphate de soude.* — Le précipité formé en versant le métaphosphate de soude dans l'acétate d'urane étant séparé immédiatement, a pour formule $(\text{PhO}^5)^3(\text{U}^2\text{O}^3)^4$. Si on laisse le contact se prolonger, il tend à se transformer en un phosphate diuranique $(\text{PhO}^5)^3(\text{U}^2\text{O}^3)^4 + 2\text{U}^2\text{O}^3$ ou $3(\text{PhO}^5\text{,2U}^2\text{O}^3)$.

Si l'on verse dans une solution d'acétate d'urane chaude du métaphosphate de soude, les $\frac{2}{3}$ environ de PhO^5 se précipitent. La formule est $\text{PhO}^5\text{,2U}^2\text{O}^3$.

Eau. — Séché à 25 ou 30° , le précipité de formule $(\text{PhO}^5)^3(\text{U}^2\text{O}^3)^4$ retient 10HO ; à 100° il en conserve entre 9 et 10 ; vers 110° , il devient $(\text{PhO}^5)^3(\text{U}^2\text{O}^3)^4$, 7HO .

2° *Acide métaphosphorique et urane.* — Nous avons fait réagir $\frac{1}{10}$ d'équivalent d'acide métaphosphorique sur $\frac{1}{10}$ d'équivalent d'oxyde d'uranyle. Nous avons obtenu en solution $(\text{PhO}^5)^3\text{,U}^2\text{O}^3$. La partie insoluble était $(\text{PhO}^5)^3(\text{U}^2\text{O}^3)^4$.

PHOSPHATES VERTS D'URANIUM (SELS URANEUX).

I. *Phosphate de soude.* — Le phosphate de soude ajouté à la solution de chlorure uraneux donne $\text{PhO}^5\text{U}^2\text{O}^3\text{HO} + 2\text{HO}$.

II. *Pyrophosphate de soude.* — Le pyrophosphate de soude et le chlorure uraneux précipitent aussi un corps de même formule, mais que l'on doit écrire $\text{PhO}^5\text{,U}^2\text{O}^3 + 3\text{HO}$.

III. *Métaphosphate de soude.* — Avec ce dernier sel, on obtient, quand l'uranium est en notable excès, et surtout si la liqueur

d'uranium est légèrement chauffée, $(\text{PhO}^5)_2(\text{UO})^3 + 3\text{HO}$; si le métaphosphate alcalin est en excès, on a $\text{PhO}^5.\text{UO} + 3\text{HO}$.

En résumé, l'uranium donne avec les différents acides phosphoriques :

I. *Pour les sels jaunes :*

1° Avec l'acide orthophosphorique et les orthophosphates :

Plusieurs sels déjà connus.

2° Avec le pyrophosphate de soude :



3° Avec le métaphosphate de soude :

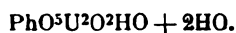


4° Avec l'acide métaphosphorique.

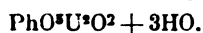


II. *Pour les sels verts :*

1° Avec le phosphate de soude :



2° Avec le pyrophosphate de soude :



3° Avec le métaphosphate de soude :



Sur les borotungstates de sodium ; par M. D. KLEIN.

Quand on porte à l'ébullition une solution de borax dans laquelle on projette, par petites quantités, de l'acide tungstique, celui-ci se dissout.

En prolongeant l'ébullition pendant plusieurs heures, et en employant un excès d'hydrate tungstique (4 parties pour une de biborate de soude), puis séparant par filtration l'acide tungstique non dissous, on obtient une solution qui abandonne par cristallisation de l'acide borique et des polyborates de sodium.

L'eau-mère, concentrée et abandonnée dans le dessiccateur pendant plusieurs jours, laisse déposer d'abord des polyborates de sodium, puis des cristaux bacillaires. Ces cristaux sont solubles dans environ le quart de leur poids d'eau : ils peuvent cristalliser en masse grenue quand on les dissout à l'aide de quelques gouttes d'eau chaude, et qu'on laisse refroidir la solution.

21 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Les cristaux grenus présentent l'apparence d'octaèdres quadratiques basés, efflorescents. Ils sont solubles dans l'eau à 100° presque en toutes proportions.

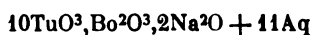
Ce sel, chauffé 3 heures à 175°, perd 8,10 % de son poids (moyenne de deux déterminations).

Calciné après dessiccation à 175°, il ne subit qu'une perte insignifiante (0,5 à 0,3 %); encore cette perte peut-elle être due à la volatilité de l'acide borique.

Deux analyses de ce corps privé de son eau de cristallisation nous ont donné les nombres suivants :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
TuO ³	91,50	92,02	92,29
Na ² O.....	5,05	4,90	4,93
Bo ² O ³	3,45	3,08	2,78

La formule :



représente assez exactement la composition de ce sel. C'est le borodécitungstate de sodium.

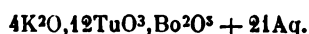
Nous n'avons pu encore obtenir le boroduodécitungstate de sodium : les borotungstates de sodium paraissent appartenir à d'autres types que ceux que donnent, dans les mêmes circonstances, les composés de potassium correspondants.

Les boroduodécitungstates que nous avons décrits dans une précédente communication (t. 33, p. 466) et les borodécitungstates sont des sels fort stables : on peut en évaporer la solution à siccité, en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique sans les altérer.

Il n'en est pas de même d'un sel cristallisé en tables rectangulaires que nous avons obtenu accessoirement dans la préparation du boroduodécitungstate de potassium.

Ce composé, que nous n'avons pu jusqu'à présent reproduire à volonté, nous paraît être un boroduodécitungstate tétrapotassique.

La composition de ce sel, desséché à 190°, est exprimée assez exactement par la formule :



Il perd 10,28 % d'eau à 190°. Deux analyses du sel, après dessiccation complète, nous ont donné les résultats ci-après :

TuO ³	86,56	86,49
K ² O.....	11,50	11,02
Bo ² O ³	1,91	2,49

La formule 4K²O, 12TuO³, Bo²O³ exigerait :

TuO ³	86,19
K ² O.....	11,63
Bo ² O ³	2,19

Il ne paraît pas renfermer d'eau de constitution.

Sa solution, additionnée d'acide chlorhydrique et portée à l'ébullition, donne un précipité d'acide tungstique.

Évaporée à siccité, après acidulation par les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique, elle donne un dépôt d'acide tungstique.

Ce sel et le sel décrit précédemment comme un boroduodécitungstate de potassium, 2K²O, 12TuO³, Bo²O³, ne paraissent pas dériver du même acide.

Les résultats que nous publions aujourd'hui confirment ceux que nous avons exposés dans la séance du 23 avril : toutefois, il s'en faut de beaucoup que notre travail soit complet; aussi continuons-nous cette étude.

Préparation de l'éther sulfurique neutre; par M. A. VILLIERS.

L'éther sulfurique neutre (C⁴H⁴)²S²H²O⁸ a été découvert en 1848 par Wetherill qui l'obtint par l'action de l'acide sulfurique anhydre sur l'alcool et sur l'éther. Ce procédé de préparation, le seul employé jusqu'à ces derniers temps, donne en majeure partie de l'éther sulfurique, mais aussi des proportions notables d'éther iséthionique, et peut-être d'éther éthionique, comme le montrent les produits de décomposition de cet éther obtenus par Wetherill et par M. Erlenmeyer. Le rendement est, du reste, assez faible.

Depuis, plusieurs auteurs l'ont préparé en traitant par l'alcool l'éther chlorosulfurique résultant de l'action du chlorure de sulfuryle sur l'alcool. (Voir plus loin le *Mémoire* de M. Claesson, p. 49.)

J'ai été conduit à une préparation plus simple, fondée sur

l'action de l'acide sulfurique ordinaire sur l'alcool. L'éther neutre se produit en très petites quantités dans les équilibres qui s'établissent soit à la température ordinaire, soit à 100° dans les mélanges d'acide sulfurique et d'alcool, et on peut l'isoler en traitant par un dissolvant, tel que l'éther ou le chloroforme, le mélange étendu d'eau glacée. J'ai trouvé ainsi de 5 à 7 grammes pour 400 grammes d'alcool mélangés avec une quantité équivalente d'acide sulfurique (1).

J'ai pensé qu'on pourrait obtenir de plus grandes quantités d'éther neutre, en retirant celui-ci par la distillation à mesure qu'il se produit dans les mélanges d'alcool et d'acide sulfurique, de manière à empêcher l'équilibre normal de s'établir.

Préparation. — L'éther neutre peut, en effet, se préparer en distillant dans le vide un mélange d'acide sulfurique et d'alcool.

200 grammes d'alcool absolu, distillés lentement dans le vide avec deux fois leur volume d'acide sulfurique concentré, m'ont aussi donné jusqu'à 30 grammes d'éther neutre. Le rendement moyen est de 25 grammes. Il est d'autant plus considérable que la distillation est menée plus lentement, et celle-ci doit durer toute une journée. La fin de l'opération est indiquée par la formation d'une mousse abondante et par l'augmentation de la pression intérieure déterminée par l'acide sulfureux qui se dégage. Un réfrigérant doit être adapté à la cornue.

Le liquide qui passe dans le récipient se divise en deux couches : la couche inférieure est constituée par de l'éther neutre pur et incolore. On peut le rectifier dans le vide. Les premières gouttes entraînent les traces d'eau et d'acide sulfureux qu'il peut dissoudre, puis le liquide distille à point fixe jusqu'aux dernières gouttes.

On n'augmente pas le rendement en prenant de l'acide sulfurique fumant.

L'éther ordinaire, dans les mêmes conditions, donne de faibles quantités d'éther sulfurique.

On obtient aussi de petites quantités d'éther neutre en distillant un mélange d'alcool et d'acide sulfurique sous la pression

(1) M. Claesson, qui le premier a constaté la formation de l'éther neutre dans ces conditions, en aurait obtenu ainsi 25 grammes. Je n'ai pu dépasser la proportion que j'ai indiquée, en appliquant exactement le procédé qu'il a donné.

ordinaire. On sait que c'est lui qui, mêlé avec des carbures polymères de l'éthylène, constitue l'*huile douce de vin*.

Voici les températures auxquelles il bout sous diverses pressions :

Pressions.	Points d'ébullition.
45 ^{mm}	120°,5
40	118°
35	115°,5
31	113°,5

Le point d'ébullition s'abaisse régulièrement, comme on le voit, du moins sous de faibles pressions, de 2°,5, quand la pression diminue de 5^{mm}.

Il cristallise et fond vers -24°,5.

Il se dissout immédiatement dans l'eau de baryte chaude, et donne la proportion théorique de sulfovinat de baryte et d'alcool, ainsi que je l'ai constaté par un dosage volumétrique.

Cette décomposition ne donne naissance, du reste, qu'à du sulfovinat de baryte ordinaire; je m'en suis assuré en décomposant 220 grammes d'éther neutre par la baryte, et mesurant les cristaux obtenus par des évaporations successives.

Le mode de décomposition de l'éther neutre permet de le regarder comme l'éther éthylsulfurique de l'alcool; aussi ai-je essayé de le préparer par l'éthérification directe de l'acide sulfovinique. Mais je n'ai pu déterminer ainsi que la production classique de l'éther ordinaire, qui paraît commencer à se produire dès la température ordinaire.

Préparation de l'éther chlorhydrique; par M. A. VILLIERS.

L'éther chlorhydrique préparé en chauffant l'alcool avec du sel marin et de l'acide sulfurique contient toujours des quantités plus ou moins grandes d'éther ordinaire.

L'éther chlorhydrique, préparé par la distillation d'une solution d'acide chlorhydrique dans l'alcool, est plus pur; mais le rendement en est très faible, la majeure partie de l'acide chlorhydrique se dégageant avant que l'éthérification ait pu se produire d'une façon notable. On ne gagne rien, du reste, à abandonner la solution pendant quelques jours à la température ordinaire avant de la distiller, l'éthérification étant à peine commencée au bout de ce temps.

L'éther chlorhydrique peut se préparer facilement à l'état de pureté en faisant passer de l'acide chlorhydrique dans de l'alcool absolu bouillant contenu dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, de manière à faire retomber dans le ballon l'alcool non éthérifié. Il ne passe presque pas d'acide chlorhydrique pendant la première partie de l'opération.

L'éther chlorhydrique doit être lavé à l'eau et séché au chlorure de calcium et à la potasse. Le rendement est ainsi trois fois plus considérable que celui qu'on obtient par la distillation d'une solution saturée d'acide chlorhydrique.

L'éther ordinaire ne paraît pas se produire dans un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique d'où l'on retire ainsi par la distillation l'éther chlorhydrique à mesure qu'il se forme.

Sur la formation des dérivés bromés du bromure d'éthyle dans la préparation de l'éther bromhydrique; par MM. Armand BERTRAND et Et. FINOT.

Lorsqu'on prépare du bromure d'éthyle en dirigeant des vapeurs de brome dans de l'alcool tenant du phosphore rouge en suspension, on a souvent une réaction violente, accompagnée d'un grand dégagement de chaleur, et on observe alors un dégagement abondant d'acide bromhydrique. Dans ce cas, l'éther bromhydrique qu'on obtient a une odeur piquante; si l'on en évapore une petite quantité dans la main, on perçoit une odeur qui irrite les yeux.

Nous avons soumis à la distillation fractionnée l'éther bromhydrique obtenu dans ces conditions. Après avoir séparé du bromure d'éthyle parfaitement pur (38° à 39°), nous avons pu recueillir les différents dérivés bromés du bromure d'éthyle, qu'on a obtenus jusqu'ici en chauffant en tubes scellés à 170° un mélange de brome et d'éther bromhydrique.

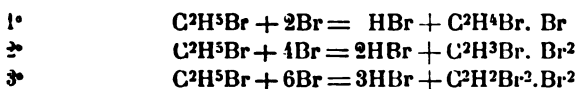
1° Du bromure d'éthyle bromé $C^2H^4Br.Br$ bouillant vers 110° .

2° Du bromure d'éthylène bromé $C^2H^3Br.Br^2$ bouillant vers 180° , que nous avons caractérisé par sa réaction violente en présence de la potasse, ce qui nous a permis d'obtenir de l'éthylène dibromé $C^2H^2Br^2$.

3° Enfin, de 195° à 200° , nous avons obtenu du dibromure d'éthylène dibromé $C^2H^2Br^2.Br^2$.

Ce composé obtenu par M. Lennox (*Chem. Soc. Quart. Journ.*

XIII. 206) et par M. Reboul (*Comptes rendus*, t. LV, p. 136 et *Répert. de Chim. pure*, t. IV, p. 348) en combinant directement le brome à l'éthylène dibromé $C^2H^2Br^2$, ou 4 atomes de brome avec une molécule d'acétylène, se décompose partiellement à la distillation : il donne de l'acide bromhydrique et laisse un résidu de charbon ; ses vapeurs irritent les yeux ; il est insoluble dans l'eau et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. La formation de ces différents composés dans la préparation de l'éther bromhydrique est due à l'action du brome sur le bromure d'éthyle, lorsqu'il y a élévation de température, produite par une addition trop considérable de brome ; les formules suivantes rendent facilement compte de ces réactions :



Lorsqu'on se propose d'employer le bromure d'éthyle comme anesthésique, la présence de ces différents corps et surtout celle du dibromure d'éthylène dibromé peut avoir des inconvénients graves à cause de son odeur piquante qui provoque la suffocation. Pour s'assurer de la présence de ce corps dans l'éther bromhydrique du commerce, il suffit d'en faire évaporer une petite quantité dans la main ; le bromure d'éthyle pur disparaît rapidement sans laisser la moindre odeur ; s'il contient du dibromure d'éthylène dibromé, on sent nettement une odeur qui pique les yeux.

Sur l'acide dichlorolactique : par MM. E. GRIMAUX et P. ADAM.

L'acide dichlorolactique s'obtient par l'action de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde dichlorée $CHCl^2-CHO$. On prépare l'aldéhyde dichlorée, d'après les indications de M. Paterno, en chauffant à 130° , l'acétal dichloré avec de l'acide sulfurique ; on a remarqué que les proportions les plus convenables sont formées de 1 volume de dichloracétal et 2 volumes d'acide sulfurique du commerce étendu de son volume d'eau ; on peut chauffer au bain d'huile jusqu'à $140-145^\circ$.

On fait arriver l'acide cyanhydrique hydraté dans l'aldéhyde dichlorée, et on laisse en contact pendant 15 heures à froid, puis l'on chauffe au bain-marie pendant 8 heures en élevant lente-

ment la température jusqu'à l'ébullition. On ajoute alors 2 volumes d'acide chlorhydrique pur, et l'on maintient au bain-marie pendant 24 heures environ.

On distille alors le tout dans le vide, et on épuise le résidu par de l'éther *bien privé d'alcool*, on chasse l'éther par la distillation, et l'on abandonne le résidu sirupeux dans le vide. Au bout de quelques jours, il se sépare des cristaux très déliquescents; on les comprime rapidement, on les redissout dans l'eau et on les fait recristalliser une ou deux fois, en ayant soin d'en séparer à chaque fois l'eau-mère; on obtient de beaux cristaux qui ne se conservent que dans l'air sec.

Ce sont des lames transparentes, fusibles à $76^{\circ}, 5-77^{\circ}$, très solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Elles ont donné à l'analyse des chiffres concordant avec la formule $C^3H^4Cl^2O^3$ de l'acide dichlorolactique.

- I. Matière = 0,231; acide carbonique = 0,1935; eau = 0,068
 II. Matière = 0,255; chlorure d'argent = 0,450
 III. Matière = 0,2695; chlorure d'argent = 0,4835

	Trouvé.			Calculé $C^3H^4Cl^2O^3$.
	I.	II.	III.	
C.....	22,83	—	—	22,64
H.....	3,20	—	—	2,51
Cl.....	—	44,24	44,38	44,65
O.....				30,20
				100,00

L'éther dichlorolactique, préparé par l'action d'un courant de gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique de l'acide, distille entre $219-222^{\circ}$.

Matière = 0,277; acide carbonique = 0,325; eau = 0,169.

	Trouvé.	Calculé $C^3H^4Cl^2O^3, C^2H^2$.
C.....	31,95	32,10
H.....	4,37	4,27

Cet éther a déjà été obtenu par M. Pinner dans la réduction de l'éther trichlorolactique.

L'acide dichlorolactique, chauffé avec de l'eau à 150° , ne perd

Tel est le *sel de baryum*, $3C^5H^5BaO^3$, BaO , matière cristalline assez peu soluble dans l'eau.

Le perchlorure de phosphore transforme l'acide oxypentique en un *chlorure* $C^5H^5Cl^3O$, peu attaqué par l'eau. L'alcool le transforme en un *éther* $C^5H^5O(OC^2H^5)^3$ d'odeur aromatique, et l'ammoniaque en une *amide* $C^5H^5O^5(AzH^2)^5$ qui cristallise avec facilité en lamelles nacréées. Elle fond à $203-204^\circ$, et se décompose un peu plus haut en noircissant et dégageant de l'ammoniaque.

Par l'action successive de l'alcool froid et de AzH^3 aqueuse, le chlorure oxypentique donne un *éther amidé* $C^5H^5O(OC^2H^5)^2(AzH^2)$, qui cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles brillantes de plusieurs centimètres, fusibles à 77° et décomposables par une longue ébullition avec l'eau en fournissant l'éther $C^5H^5O(OC^2H^5)^2(OH)$.

Traité par l'hydrogène naissant dans les mêmes circonstances que l'acide oxytétrique, l'acide oxypentique fixe 3 molécules d'hydrogène en se transformant en *acide hydroxypentique* $C^5H^8O^3$ qui fond à $94-95^\circ$.

C'est un composé qui cristallise mieux que l'acide le hydroxytétrique. Il est assez soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Le *sel d'argent*, $C^5H^7AgO^3 + C^5H^6Ag^2O^3$, corps blanc insoluble dans l'eau, même bouillante, correspond complètement à l'hydroxytétrate correspondant.

L'acide oxypentique fixe le brome avec facilité et donne un composé bien cristallisé extrêmement soluble dans l'eau, qui n'a pas été examiné davantage.

ACIDE OXYHEXIQUE : $3C^6H^8O^3, H^2O$.

Ce composé, qui se prépare à l'aide de l'éther *acétylpropylacétique*, est un isomère de l'acide isohexique, qui dérive de l'éther acétylisopropylacétique qui sera décrit plus bas. Purifié par les mêmes méthodes que les acides précédents, ce composé se présente sous l'aspect de petites lamelles presque microscopiques, d'un éclat nacré, très peu solubles dans l'eau froide, à peine solubles dans le chloroforme, très solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante. Il fond à 173° . Par ses réactions il se rapproche entièrement de ses homologues.

Le perchlorure de phosphore le transforme en un *chlorure* très

peu décomposable par l'eau qui donne, avec l'ammoniaque aqueuse, une *amide* $C^{18}H^{21}O^5(AzH^2)^3$, fusible à 214-215° en se décomposant lentement. Elle forme de belles écailles nacrées. Par l'action successive de l'alcool et de l'ammoniaque sur ce même chlorure, on obtient l'*éther amidé* $C^6H^7O(OC^2H^5)^2(AzH^2)^3$, qui se présente en longues aiguilles fusibles à 78-79°.

L'hydrogène naissant le transforme en *acide hydroxyhexique*



fusible à 92-93° et cristallisable de sa solution aqueuse bouillante en petits prismes courts et brillants de consistance un peu cireuse.

ACIDE ISOXYHEXIQUE : $3C^6H^8O^3, H^2O$.

Cet isomère du précédent présente un aspect absolument identique à celui des acides oxyptérique et oxytétrique. Il forme, par cristallisation dans l'eau bouillante, de petits agrégats sphériques formés d'aiguilles microscopiques. Par évaporation très lente de sa solution alcoolique, il se dépose en cristaux compacts souvent maclés comme l'albite, qui appartiennent au système clinorhombique et peuvent atteindre un assez grand volume. Il fond à 186-187°. Il est assez soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, insoluble dans le chloroforme. Il forme des sels peu solubles, si l'on en excepte les sels alcalins.

L'*amide* de cet acide $C^{18}H^{21}O^5(AzH^2)^3$, fond à 240° environ en noircissant, en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque et qu'une portion se sublime. Elle se présente en lamelles nacrées entrelacées.

L'*éther amidé* $C^6H^7O(OC^2H^5)^2AzH^2$, fond à 94-95° et cristallise de sa solution en longs filaments soyeux et fragiles, très peu solubles dans l'eau froide.

L'hydrogène naissant convertit l'acide isoxyhexique en *acide isohydroxyhexique*



fusible à 112,5-113°, assez peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante qui le laisse déposer en petits prismes brillants.

Acide oxyheptique : $8C^7H^{10}O^3, H^2O$.

Ce composé se rapproche par ses propriétés de l'acide oxyhexique. Il se présente en petites lamelles nacrées très peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, un peu solubles dans le chloroforme et fusibles à 185° .

L'amide oxyheptique $C^{21}H^{27}O^3(AzH^2)^3$ forme des lamelles nacrées très peu solubles dans l'eau froide, fusibles à $250-252^\circ$ environ en noircissant et dégageant de l'ammoniaque.

L'éther amidé $C^7H^9O(OC^2H^3)^2(AzH^2)$ fond à 87° et se présente sous la forme de longues aiguilles fragiles.

L'acide hydroxyheptique $C^7H^{12}O^3$ fond à $103-104^\circ$ et cristallise de sa solution aqueuse bouillante en prismes brillants très réfringents et bien formés. Il est peu soluble dans l'eau froide.

Constitution des groupes tétrique et oxytétrique.

On peut déduire, avec un assez grand degré de certitude, la constitution des composés de ces deux groupes, des réactions que présentent ces corps, surtout ceux du groupe tétrique, en admettant que ces diverses réactions ne sont pas accompagnées de transpositions moléculaires.

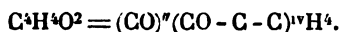
La grande analogie qui existe entre les différents homologues, nous permet d'abord de prévoir que si la constitution de l'un d'eux est connue, nous pourrions en déduire celle des autres ou que du moins, elle jettera une grande clarté sur la question.

Je m'occuperai donc en premier lieu de l'acide tétrique.

L'action du perchlorure de phosphore, qui transforme le radical $C^4H^4O^2$ en un chlorure $C^4H^4Cl^2O$, nous montre qu'il contient son oxygène uni tout entier au carbone et que l'on n'y trouve pas d'hydroxyle OH. Dans ce cas, en effet, on devrait obtenir le chlorure C^4H^3ClO .

L'action de la potasse qui dédouble $C^4H^4O^2$ par fixation d'eau en acides formique et propionique nous montre en outre que cet oxygène étant tout entier fixé sur le carbone, il doit l'être sur deux atomes seulement de ce carbone, puisque dans les produits de cette réaction oxydante, deux atomes de carbone sont seuls oxydés. Il faudrait, autrement, supposer une transposition que la température peu élevée de la réaction rend peu probable. Par

la même raison nous devons supposer toute formée dans le radical $C^4H^4O^2$ la chaîne des trois atomes de carbone de l'acide propionique. Nous sommes ainsi amenés à formuler le radical



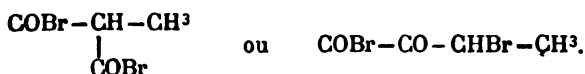
Reste à déterminer les liaisons des quatre atomes d'hydrogène. Or, observons que $C^4H^4O^2$ ne saurait renfermer le groupe COH. Ce groupe caractérise les aldéhydes dont l'acide tétrique s'éloigne complètement; il n'est donc pas contenu dans le radical. H^4 est par suite tout entier fixé sur les deux atomes de carbone non oxygénés et C^2H^4 est contenu dans $C^4H^4O^2$. Il n'y a que deux formules possibles du groupe C^2H^4



auxquelles correspondent deux formules de $C^4H^4O^2$



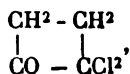
La formule (2) conduit à supposer que, par addition de brome, on obtiendrait l'un des deux produits



Ce sont deux bromures de radicaux d'acides que l'eau doit décomposer vivement en régénérant les acides auxquels ils correspondent. L'expérience nous indique au contraire que le produit d'addition bromé de l'acide tétrique n'est attaqué par l'eau que très à la longue, si même il l'est. La formule (2) ne saurait donc convenir.

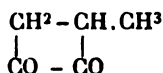
Il ne reste de possible que la formule (1). C'est celle du *succinyle*, le radical de l'acide succinique. Il est aisé de voir qu'elle permet de représenter fidèlement les réactions de l'acide tétrique qui nous apparaît comme un *hydrate de succinyle* analogue aux polychromates et aux polytungstates.

Le chlorure $C^4H^4Cl^2O$ prend la formule

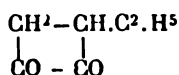


ses produits d'addition avec le chlore et brome sont donc des ions substituées.

L'analogie de l'acide tétrique avec ses homologues nous oblige à considérer ces derniers comme dérivant de lui par substitut. dans le radical de un ou plusieurs atomes d'hydrogène par un plusieurs groupes méthyle, éthyle, etc. Ainsi le radical pentique est le *méthylsuccinyle*



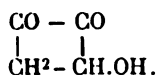
le radical hexique est l'*éthylsuccinyle*



de même l'isohexique est le *diméthylsuccinyle* et l'heptique l'*isopropylsuccinyle*. Ces formules semblent également indiquer que l'on ne peut obtenir, ainsi que l'expérience l'indique, de composé du groupe tétrique avec des dérivés bisubstitués de l'éther acétylacétique. On le voit aisément en suivant dans les équations les liaisons successives de l'atome de carbone dont l'hydrogène a été substitué dans l'éther, par un groupe méthyle, etc.

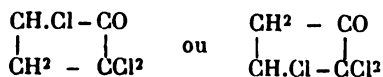
La constitution des radicaux oxytétriques se déduit également avec une très grande vraisemblance de celle des radicaux tétriques. Il apparaît en effet que ce sont les oxysuccinyle, méthyloxysuccinyle, etc., identiques au malyle, oxypyrotartryle, etc., radicaux des acides malique, oxypyrotartrique. Quoiqu'il ne soit guère possible de déduire cette hypothèse de l'expérience, l'analogie avec les composés tétriques et l'accord des réactions avec celles qu'on peut déduire des formules la rendent très vraisemblable.

Le radical oxytétrique est donc

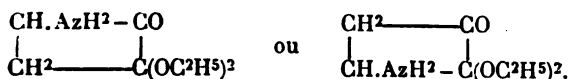


La présence de la même chaîne de carbone dicarbonylée, que dans l'acide tétrique, entraîne le même groupement de trois molécules de radical avec une molécule d'eau dans la formation de l'acide oxytétrique.

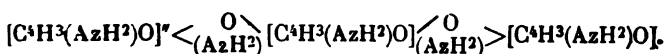
On comprend de même sans peine les réactions du chlorure oxytétrique. Ce chlorure que représente l'une des deux formules



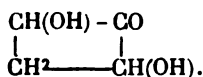
donne par l'action de l'alcool, puis de l'ammoniaque, l'éther amidé



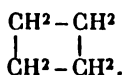
Quant à l'amide, elle se relie à l'acide oxytétrique par la formule



De même l'acide hydroxytétrique correspond sans doute au groupement intéressant



Le groupe tétrique-oxytétrique me paraît donc formé de dérivés du butylène normal encore inconnu



Il est à remarquer que ces dérivés se comportent vis-à-vis du chlore et du brome, comme les dérivés à double liaison de l'éthylène.

Action de quelques chlorures sur l'aniline; par MM. Ch. GIRARD et J.-A. PABST.

M. Verguin a montré en 1859 que l'aniline, chauffée avec le bichlorure d'étain, donne de la rosaniline. Ce procédé, qu'il avait appliqué dans l'industrie, est encore aujourd'hui le plus rapide et le plus simple pour la préparation de cette matière colorante dans les cours. On attribuait cette réaction à la présence de la toluidine dans l'aniline, et cette opinion se trouve confirmée à l'article « Phénylamine » de M. Henninger, dans le *Dictionnaire*

de chimie de M. Wurtz (t. II, p. 837). Cependant l'aniline pure du commerce, qui ne renferme que quelques centièmes de toluidine, souvent même moins de 1 %, donne du rouge par le bichlorure d'étain. Nous avons pensé à refaire ce travail avec de l'aniline pure, et à comparer en même temps l'action sur l'aniline des chlorures du type RCl^4 , soit ceux de carbone et de silicium, qui cèdent facilement leur chlore en donnant des chlorures du type R^2Cl^6 , et qui, par conséquent, se comportent comme les oxydants, acide arsénique ou nitrate de mercure.

Nous avons introduit dans des tubes les chlorures de silicium SiCl^4 , de carbone CCl^4 et d'étain SnCl^4 , avec quatre fois leur volume d'aniline chimiquement pure, qui non seulement distillait exactement au point d'ébullition habituel de l'aniline, mais qui par l'acide arsénique ne donnait pas plus de 1/5000^e de son poids de mauvaniline, sans trace de corps rouge ou jaune. Les tubes ont été scellés, puis chauffés pendant 12 heures à 225-230°. Nous n'avons constaté aucune pression à l'ouverture.

Les matières colorantes ont été séparées par les procédés en usage : agitation avec l'eau acidulée ou alcaline, en présence de différents dissolvants, benzine, éther, éther acétique ou alcool amylique. Nous n'insisterons pas sur cette méthode qui a déjà souvent été décrite.

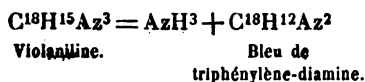
Le perchlorure de carbone CCl^4 a donné dans ces conditions de la triphénylguanidine, de la rosaniline et une matière brune, jaunissant par les acides et offrant toutes les réactions du brun Bismarck, obtenu, comme on le sait, par l'action du chlorhydrate d'aniline sur la rosaniline.

Le perchlorure d'étain SnCl^4 a donné de la violaniline et de la mauvaniline en petite quantité, une forte proportion de rosaniline ou de pararosaniline (nous n'avons pu savoir laquelle des deux, car l'analyse n'a pas permis de décider et les réactions colorées de la pararosaniline ne sont pas encore décrites); nous avons trouvé en outre du brun Bismarck, produit par la réaction mentionnée plus haut, et enfin une trace d'une matière verte.

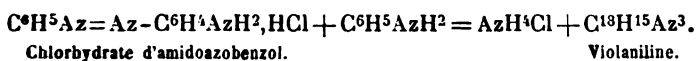
Enfin le chlorure de silicium SiCl^4 nous a donné de la violaniline et surtout du bleu de triphénylène-diamine; nous avons pu isoler une trace de mauvaniline, qui s'est formée, comme dans l'action de l'acide arsénique, au moyen de la faible quantité de toluidine contenue dans l'aniline.

On sait que le bleu de triphénylène-diamine dérive d'une ma-

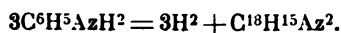
nière simple de la violaniline, par perte de 1 molécule d'ammoniaque :



On ne connaît pas encore la constitution du bleu de triphénylène-diamine, ni celle de la violaniline; on sait que ces corps dérivent de l'amidoazobenzol; en effet, le chlorhydrate de ce corps, chauffé avec de l'aniline, fournit la violaniline; ce procédé s'emploie dans l'industrie.



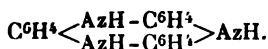
La violaniline s'obtient également en oxydant l'aniline par l'acide arsénique, par un perchlorure, ou par le nitrate de mercure.



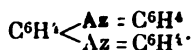
Ainsi le perchlorure d'antimoine réagit très vivement sur l'aniline; le mélange chauffé à 125° nous a fourni de la violaniline, avec une petite quantité de bleu de triphénylène-diamine, et une certaine quantité de matière bleue analogue à celle qui se produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur les dérivés azoïques, et qui n'est pas encore étudiée.

Ainsi les chlorures de silicium, d'étain et d'antimoine agissent comme simples oxydants en donnant de la violaniline et son dérivé, le bleu de triphénylène-diamine.

La violaniline dérivant d'un corps azoïque, contient vraisemblablement un groupement azoïque ou au moins son résidu. Quant à sa formule de constitution, il est possible qu'elle soit :



et pour le bleu de triphénylène-diamine,



La violaniline ne peut faire partie de la même série que la rosaniline, et cela pour plusieurs raisons : la première, c'est que ne contenant que 18 atomes de carbone, ou 3 molécules phényles, elle ne saurait avoir de carbone central; ensuite elle ne

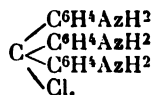
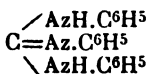
contient que 3 atomes d'hydrogène substituables par les radicaux alcooliques ou phénylques; enfin ses sels n'ont pas encore été obtenus à l'état cristallisé, et leur analyse est, par conséquent, assez difficile; les sels bi- et triacides ne sont pas encore connus. En outre, tout en se formant également par oxydation de l'aniline mélangée de toluidine au moyen de l'acide arsénique, la rosaniline ne se forme pas, ou du moins n'a jamais été obtenue, en partant des dérivés azoïques.

Nous ferons remarquer que le corps décrit par M. Witt comme phénylamidoazobenzol $C^6H^5.Az=Az.C^6H^4.AzHC^6H^5$ est isomérique avec la violaniline, et devrait donner ce dernier corps si on le chauffait avec de l'acide chlorhydrique sec; il n'a pas encore été fait mention de ce fait dans les travaux de M. Witt.

On sait, d'après les travaux de MM. Béchamp et H. Schiff, que le chlorure d'étain et l'aniline donnent un composé cristallisé que M. Schiff décrit comme un chlorhydrate de stannicaniline; c'est ce corps qui, par sa décomposition, donne les matières colorantes.

Quant aux chlorures de silicium et d'étain, nous n'avons pas recherché ce qu'ils étaient devenus pendant la réaction. Il est probable qu'ils perdent du chlore, lequel agit comme oxydant, et qu'ils donnent, soit du protochlorure d'étain $SnCl^2$, soit des chlorures de silicium Si^2Cl^4 ou Si^2Cl^6 , qui se combinent aux chlorhydrates des matières colorantes formées, et donnent des chlorures doubles; ces derniers sont détruits pendant le traitement des produits, et nous avons retrouvé de la silice, qui, on le sait, se forme quand on traite par l'eau les chlorures de silicium, ou de l'oxyde d'étain qui est resté combiné aux couleurs en formant des laques.

L'action du chlorure de carbone, déjà étudiée par M. Hofmann, donne de la triphénylguanidine et de la rosaniline :



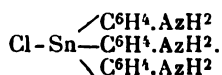
Triphénylguanidine. Chlorhydrate de pararosaniline

Il n'est pas certain que la triphénylguanidine obtenue dans cette réaction possède la constitution indiquée; mais dans ce travail nous n'envisageons que les matières colorantes formées.

et nous renvoyons pour la discussion de cette formule au *Dictionnaire de chimie* de M. Wurtz (t. II, p. 900).

Ainsi, le chlorure de silicium et le chlorure d'étain enlèvent simplement de l'hydrogène à l'aniline, tandis que le chlorure de carbone se combine avec elle, et que le carbone se substitue, d'une part, dans les groupes amidés pour donner la guanidine ou carbotriphényltriamine, d'autre part, dans les noyaux phényles pour donner la pararosaniline.

Si nous avons pu expliquer la formation de la violaniline par les chlorures d'étain et de silicium, et celle de la rosaniline par le chlorure de carbone, il n'en est pas de même de celle de la rosaniline par le chlorure d'étain. En effet, pour former un corps C^{19} en partant du corps C^6 , il faut admettre, ou que l'aniline est décomposée partiellement et fournit le carbone central (mais alors on aurait trouvé les résidus de cette décomposition, et nous n'avons pu isoler que des matières colorantes et de l'aniline non attaquée), ou bien que l'aniline se décompose exactement en $6C$ ou $3C^2$ qui serviraient à faire la soudure, ce qui est peu probable. L'analogie de réactions entre le carbone et l'étain pourrait faire croire qu'il se forme, dans ce cas, une rosaniline à étain central, analogue à la pararosaniline, et constituée ainsi :



De fait, il est impossible de séparer la rosaniline de l'étain, ou du moins nous n'y sommes pas parvenus, soit qu'il y ait combinaison intime, ou que la laque formée offre les mêmes caractères de solubilité que la rosaniline : le rouge renferme toujours un peu d'étain, et la combustion n'a pas donné de chiffres nets.

Nous avons entrepris une série d'expériences, qui nous permettront, nous l'espérons, d'éclaircir ces phénomènes.

En résumé, il reste ce fait incontestable, que le chlorure de carbone donne de la rosaniline, le chlorure de silicium la violaniline, et le chlorure d'étain les deux matières colorantes, malgré le parallélisme apparent de leurs propriétés et de leur constitution.

(Laboratoire de chimie de M. Wurtz.)

Société chimique russe. — Séance du 6/18 septembre 1879. —
Correspondance de H. KRAKAU.

M. LATCHINOFF signale à la Société un produit d'oxydation remarquable de l'acide cholalique (voir plus loin, p. 58).

MM. BEILSTEIN et JAWEIN font connaître une nouvelle méthode de séparation directe du manganèse et du fer (voir *Bull.*, t. 32, p. 604). Ce procédé est basé sur le fait que tous les sels de manganèse se précipitent sous la forme de peroxyde lorsqu'on les fait bouillir avec de l'acide nitrique concentré et du chlorate de potassium.

M. Menchoutkine annonce, au nom de M. SOROKINE, que l'oxydation du diallyle au moyen d'une solution aqueuse d'acide chromique fournit non seulement les acides carbonique et acétique, mais encore une faible quantité d'un mélange d'acides non volatils, parmi lesquels l'auteur a pu caractériser l'acide succinique. Une solution de MnO_4K , neutre ou acidulée, oxyde facilement le même hydrocarbure : l'acide succinique qui constitue le produit principal de la réaction, est accompagné d'acide oxalique, de CO_2 et d'un peu d'acide acétique.

Une notice préliminaire de M. J. OSSIPOFF traite des éthers des acides fumarique et maléique. En dirigeant un courant de gaz ClH dans une solution alcoolique d'acide maléique refroidie à 0° , l'auteur n'a obtenu que du fumarate d'éthyle (bouillant à $225-227^\circ$), que la saponification par la potasse transforme en acide fumarique et qui, sous l'influence du brome, se change en éther dibromosuccinique. Mais les résultats sont différents lorsqu'on chauffe pendant 1 à 2 heures au bain-marie, en tubes scellés, un mélange d'iodure d'éthyle et de maléate d'argent humecté d'éther anhydre : on obtient un éther dont les propriétés diffèrent de celle du fumarate d'éthyle. C'est un liquide jaunâtre, transparent, assez épais, doué d'une odeur spéciale qui rappelle celle de l'oignon et dont la saponification par la potasse alcoolique fournit de l'acide maléique. Traité par le brome, il donne un produit d'addition que l'auteur envisage comme l'éther de l'acide isodibromosuccinique. Ces divers corps présentent d'ailleurs peu de stabilité.

En saturant de gaz chlorhydrique des solutions, préalablement refroidies à zéro, d'acide fumarique et d'acide maléique dans

l'alcool méthylique, M. Ossipoff n'a obtenu, dans les deux cas, que du fumarate de méthyle, bien que les cristaux formés n'eussent pas le même aspect. L'action du brome transforme cet éther en dibromosuccinate de méthyle.

En faisant réagir l'iodure de méthyle sur le maléate d'argent, l'auteur a obtenu un liquide huileux, doué d'une odeur étherée, soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans le chloroforme, dans l'hydrure d'amyle, peu soluble dans l'eau. D'autre part, l'action du brome a donné naissance à une substance cristalline volatile; mais l'étude de ces deux substances n'est pas encore terminée.

M. Menchoutkine annonce, également au nom de M. Ossipoff, que l'acide fumarique n'est point oxydé par AzO^3H de densité 1,2 — 1,4. Par contre lorsque cet acide est chauffé au bain-marie avec une solution à 10 % de MnO^4K , il y a dégagement de CO^2 et formation de traces d'aldéhyde et d'un acide qui se dissout facilement dans l'eau, qui fond à 99-101° et qui est précipité par le sulfate de calcium.

M. MENCHOUTKINE entretient la Société de ses recherches relatives à l'influence de l'isomérisie des acides monobasiques saturés sur la formation des éthers composés.

M. MENDÉLÉEFF décrit les gisements de soufre de la Sicile, ainsi que leur mode de formation.

M. WICHNEGRADSKY fait en son nom et au nom de M. BOUTLEROW une communication préliminaire sur un nouvel alcali dérivé de la quinine. Les auteurs ont déjà fait voir (*Bull.*, t. 30, p. 27) que la cinchonine se dédouble sous l'influence des alcalis en quinoline et en une substance solide qui, traitée à son tour par un alcali, fournit de l'éthylpyridine. Ce sont ces faits qui ont conduit M. Wichnegradsky à admettre que la cinchonine renferme à la fois un groupement quinolique et un groupement pyridique. Les auteurs ont démontré en outre (t. 30, p. 27) que, dans la première phase de la transformation de la quinine sous l'influence des alcalis, il n'y a point production de quinoline (comme l'avaient admis Gerhardt et Wertheim), mais formation d'une base qui offre de l'analogie avec cet alcali et qui, depuis ce temps, a été soumise par les auteurs à une étude plus détaillée.

Dans la seconde phase de l'action des alcalis sur la quinine on obtient la même base volatile appartenant à la série pyridique, ainsi que les mêmes substances acides.

Il était à présumer que la différence existant entre la quinine

et la cinchonine doit être attribuée à la diversité de leurs groupes quinoliques et que l'atome d'oxygène que la quinine renferme en plus fait partie du groupement quinolique. Cette prévision s'est trouvée confirmée, car les recherches en cours d'exécution ont montré que la base dérivée de la quinine renferme de l'oxygène et que sa formule empirique est dans un rapport très simple avec celle de la quinoline.

L'alcali en question bout vers 280° en se colorant en brun et en se décomposant partiellement. Pour le purifier, les auteurs l'ont distillé avec la vapeur d'eau, puis extrait par l'éther et transformé en un oxalate acide qui cristallise en aiguilles fines et soyeuses, assez peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le sel purifié par cristallisation fut décomposé par la potasse caustique, la solution sursaturée de carbonate potassique et l'alcali mis en liberté desséché sur la potasse fondue et enfin soumis à l'analyse. Les dosages de carbone, d'hydrogène et d'azote ont montré que la substance renferme environ 10 % d'oxygène et que sa composition centésimale correspond à la formule $C^{10}H^9AzO$, c'est-à-dire ne diffère de celle de la lépidine que par un atome d'oxygène en plus. A l'état de pureté, la base constitue un liquide épais dont l'odeur est plus agréable que celle de la quinoline. Elle jaunit à l'air et sa solubilité dans l'eau n'est pas très grande. Les dissolutions de l'alcali et de ses sels présentent une fluorescence bleue assez vive. Le *chloroplatinate* qui, après dessiccation à 100°, a pour formule $(C^{10}H^9AzO.HCl)^2PtCl^4$, cristallise au sein d'une solution aqueuse bouillante sous la forme de belles aiguilles orangées. Ses sels à acides minéraux sont très solubles dans l'eau; néanmoins ils peuvent être obtenus à l'état cristallisé. Le *picrate* est très peu soluble et cristallise en fines aiguilles jaunes.

Le septième fascicule du tome XI du *Journal de la Société chimique russe* contient en outre un long mémoire de M. LUBAVINE sur la nucléine du lait (voir *Bull.* t. 33, p. 295). Les conclusions que l'auteur déduit de ses recherches sont les suivantes :

1. La nucléine du lait est un mélange d'au moins deux substances qui diffèrent entre elles par leur teneur en phosphore. L'examen de diverses fractions de nucléine obtenues par précipitation ou par dissolution semblent indiquer que l'une de ces substances est exempte de phosphore.

2. La composition de la nucléine est très voisine de celle d'une combinaison de caséine avec PO^4H^3 .

3. La nucléine possède les propriétés d'un acide insoluble dans l'eau et dans les acides faibles.

4. La nucléine desséchée à froid n'éprouve aucune altération lorsqu'on la chauffe à 110°, tandis que, dans les mêmes circonstances, la nucléine humide devient partiellement insoluble dans les solutions alcalines étendues.

5. Par une ébullition prolongée avec l'eau, la nucléine perd une partie de son phosphore à l'état d'acide phosphorique, en même temps qu'il y a formation de deux substances, dont l'une, soluble dans l'eau, possède les propriétés des matières protéiques et dont l'autre est insoluble dans l'eau, mais entièrement soluble dans les alcalis étendus.

6. Dissoute dans des sels à réaction alcaline puis précipitée par un acide dilué, la nucléine se transforme partiellement en une substance soluble dans l'eau et difficilement diffusible à travers le papier-parchemin. En chauffant cette substance avec l'eau de baryte, on obtient un précipité contenant du phosphate de baryum et un corps analogue aux matières albuminoïdes coagulées. Lorsque la nucléine est dissoute dans la soude, puis reprécipitée par un acide, sa teneur en phosphore ne change pas, même si on répète plusieurs fois l'opération ; de plus, le liquide ne renferme pas d'acide phosphorique libre.

7. Lorsqu'on ajoute de l'acétate de plomb à une solution de nucléine dans l'acétate de sodium, on obtient un précipité dont la combustion laisse un résidu d'orthophosphate de plomb. Comme ce résidu renferme tout le phosphore qui existait dans le précipité plombique, on peut en conclure que ce dernier contenait le phosphore et le plomb dans le rapport de P^2 à Pb^3 .

8. Par une ébullition prolongée avec l'eau la caséine précipitée du lait par les acides perd, sous la forme d'acide phosphorique la presque totalité du phosphore qu'elle contenait. Outre l'ammoniaque, la dissolution renferme une substance présentant les caractères des matières protéiques et un résidu difficilement soluble dans les alcalis étendus.

9. Si ce n'est pas à l'état humide que la caséine est soumise à l'action d'une température élevée, on ne parvient pas à la dédoubler, par précipitation ou dissolution, en fractions différant entre elles par leur teneur en phosphore.

10. La caséine précipitée par les acides diffère de la nucléine

par la propriété de se dissoudre dans les acides chlorhydrique et phosphorique étendus.

11. Le phosphore n'est pas contenu dans la caséine à l'état d'orthophosphate. Cela résulte non seulement de la manière dont la caséine se comporte en présence de l'eau bouillante et de l'acide sulfurique dilué, mais encore de la propriété qu'elle possède de se dissoudre dans les eaux de baryte et de chaux, ainsi que de l'action de HCl dilué sur la caséine de M. Scherer.

12. Contrairement à ce que pourraient faire présumer les propositions 2 et 7, la nucléine ne renferme pas non plus le phosphore sous la forme d'orthophosphate. En effet, l'eau élimine l'acide phosphorique de la nucléine plus difficilement encore que de la caséine ; la nucléine est soluble dans l'eau de baryte ; il n'y a pas formation de précipité quand on fait agir le mélange magnésique sur une solution de nucléine dans AzH^3 ; on ne trouve point de PO^4H^3 dans l'eau après la diffusion d'une solution de nucléine dans le carbonate de sodium ; enfin le précipité plombique de la nucléine est soluble dans AzH^3 et cède le plomb à l'acide acétique.

13. Si la nucléine et la caséine ne renferment pas le phosphore à l'état d'orthophosphate et si l'acide phosphorique n'y existe pas davantage sous une forme inconnue, analogue à celle de l'hydrate ferrique soluble, on est conduit à y admettre l'existence de quelque combinaison éthérée ou amidée de l'acide phosphorique. Cette combinaison d'ailleurs ne résulterait pas de la digestion de la caséine sous l'influence de la pepsine, puisque la caséine et la nucléine renferment PO^4H^3 sous la même forme, comme le montrent les observations faites sur la nucléine du pus.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Trilodure d'ammonium ; par M. G. STILLINGFLEET JOHNSON (1).

On dissout de l'iode à refus dans une solution saturée d'iodure d'ammonium. On obtient, au bout de quelques jours, des prismes

(1) *Journal of the chemical Society*, t. 33, p. 397; 1878.

bleus tabulaires, déliquescents seulement dans l'air humide, renfermant $\text{AzH}^{\text{I}}\text{I}^3$.

G. S.

Préparation des sels du protoxyde d'azote (acide hyponazoteux);

par M. A.-E. MENKE (1).

On chauffe au rouge pendant une heure dans un creuset de fer du fil de fer avec du nitrate de soude. On reprend par l'eau bouillante, on filtre et on évapore à un petit volume. La liqueur abandonnée laisse déposer des aiguilles renfermant $\text{NaAzO} + 3\text{H}^{\text{I}}\text{O}$. Voici quelques réactions nouvelles de ce sel qui est très soluble dans l'eau, alcalin au papier et tout à fait insoluble dans l'alcool et dans l'éther :

Sulfate de cuivre : précipité bleu turquoise, soluble dans l'acide acétique.

Sulfate de manganèse : précipité blanc, soluble dans l'acide acétique.

Sulfates de magnésium ou de zinc, chlorures de baryum ou de calcium : idem.

Nitrate de bismuth, sulfate d'aluminium, acétate de plomb : précipités blancs, insolubles dans l'acide acétique.

Chlorure mercurique : précipité blanc devenant jaune, puis rouge-brun; l'acide acétique le dissout en laissant une poudre blanche.

Chlorure d'or : production d'or métallique.

Chlorure de platine : Précipité blanc rougeâtre, qui devient plus abondant par l'addition d'acide acétique.

L'éther éthylique a été préparé.

G. S.

Sur le tétrachlorure de manganèse ; par M. W.-W. FISHER (2).

La solution faite à froid du bioxyde de manganèse dans l'acide chlorhydrique est brune et se décompose en présence d'un excès d'eau en laissant déposer du bioxyde de manganèse hydraté. L'on dose le manganèse ainsi précipité en (présence de l'acétate de soude), puis dans une autre portion de la liqueur on verse de l'iodure de potassium. Il se forme du chlorure manganoux et de

(1) *Journal of the chemical Society*, t. 33, p. 401; 1878.

(2) *Journal of the chemical Society*, t. 33, p. 409; 1878.

Iode libre correspondant à la quantité de chlore que le chlorure brun contient de plus que le chlorure manganéux.

Il résulte de ces recherches que le chlorure brun renferme MnCl^4 , même lorsqu'il est obtenu avec le sesquioxyde de manganèse ou l'oxyde salin Mn^3O^4 .
G. S.

Analogie entre l'action du couple zinc-cuivre et celle de l'hydrogène occlus ou naissant; par MM. J.-H. GLADSTONE et A. TRIBE (1).

Le noir de platine ou de palladium chauffé à 100° dans l'hydrogène et refroidi dans ce gaz, réduit à froid le chlorate de potasse, le nitrate de potasse et le ferricyanure à la façon du couple zinc-cuivre. Il se forme du chlorure de potassium, du nitrite et de l'ammoniaque, du ferrocyanure.

Le charbon de noix de coco chauffé au rouge dans de l'hydrogène, donne les mêmes résultats avec le chlorate et le ferricyanure.

Le couple zinc-cuivre agit donc vraisemblablement par l'hydrogène condensé dans le cuivre pulvérulent.

Il peut être employé pour réduire d'une façon élégante et rapide la nitrobenzine en aniline. On introduit 3 ou 4 petites feuilles de zinc dans un tube d'essai, puis une douzaine de gouttes de sulfate de cuivre concentré. Après décoloration, on décante, on lave et on ajoute de l'eau contenant des traces de nitrobenzine en solution ou en suspension, et l'on chauffe vers 100° pendant 2 minutes. La liqueur filtrée et refroidie donne la réaction de l'aniline avec le chlorure de chaux.
G. S.

Sur de nouveaux chromates doubles de fer et de potassium, de fer et d'ammonium, par M. C. HENSGEN (2).

Lorsqu'on ajoute une solution concentrée de chlorure ferrique à une solution concentrée de bichromate de potassium aussi longtemps qu'il se produit un précipité, et que l'on redissout ensuite celui-ci par l'addition d'acide chlorhydrique, on obtient une solution rouge foncé qui laisse déposer peu à peu un sel double

(1) *Journal of the chemical Society*, t. 33, p. 306; 1878.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1300 et 1656.

qui a pour composition $\text{CrO}_4\text{K}_2(\text{CrO}_4)_3(\text{Fe}^3) + 4\text{H}_2\text{O}$. Celui-ci se dépose d'abord en croûtes épaisses d'un jaune rouge, puis en lames rouges. Ce sel peut être lavé rapidement à l'eau froide ; mais un contact prolongé l'altère en donnant une solution jaune et une poudre brune. Lavé à l'alcool, puis à l'éther, ce sel présente la couleur rouge et les reflets bleuâtres de l'acide chromique.

On obtient le même sel par la concentration lente des solutions mélangées de bichromate de potasse et de chlorure ferrique. Ce dernier procédé permet d'obtenir aussi le *chromate double de fer et d'ammonium* $\text{CrO}_4(\text{AzH}_4)_2(\text{CrO}_4)_3(\text{Fe}^3) + 4\text{H}_2\text{O}$, qui présente le même aspect.

ED. W.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les sulfates neutres et acides des alcools méthylique et éthylique ; par M. P. CLAEISSON (1).

L'auteur a repris l'étude de l'action de la chlorhydrine sulfurique $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ et du chlorure éthylsulfurique $\text{SO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ sur les alcools, et critique sévèrement les travaux de ses devanciers. Les résultats obtenus par Baumstark (t. 7, p. 348) n'ont pas été confirmés par l'auteur, par la raison que le réactif, la chlorhydrine sulfurique employée par Baumstark, aurait été souillé de fortes proportions de chlorure de pyrosulfuryle et de chlorures de phosphore. Les travaux de M. Orlowsky (t. 34, p. 291), de M^{lle} Mazurowska (2), (t. 37, p. 59), et de M. Behrend (t. 37, p. 507), seraient complètement inexacts, et, d'après les paroles de l'auteur : « Des sulfates neutres avec les propriétés qui leur ont été attribuées par M^{lle} Mazurowska et M. Behrend n'existent en réalité pas, mais tirent leur origine de la tendance à trouver confirmées par l'expérience des opinions préconçues. » L'accusation est sévère, mais vu la grossièreté des erreurs de ses devanciers, l'auteur se croit autorisé à la formuler.

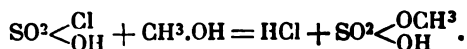
La chlorhydrine sulfurique employée par l'auteur a été préparée en traitant l'acide sulfurique faiblement fumant par le perchlorure de phosphore, ou bien en faisant passer du gaz chlorhydrique dans de l'acide sulfurique fumant, très riche en anhydride.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 49, p. 231 à 265.

(2) Ces deux mémoires paraissent avoir le même auteur, et le nom d'Orlowsky paraît être un pseudonyme de M^{lle} Mazurowska.

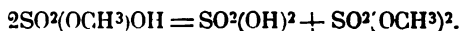
I. ACTION DE LA CHLORHYDRINE SULFURIQUE SUR L'ALCOOL MÉTHYLIQUE.

— On fait tomber goutte à goutte 28 p. d'alcool dans 100 p. de chlorhydrine refroidie à 0°; la réaction est très vive et accompagnée d'un dégagement de gaz chlorhydrique; elle s'accomplit d'après l'équation



Le produit de la réaction constitue de l'acide méthylsulfurique souillé de 10 % environ d'impuretés; c'est un liquide coloré, oléagineux, ne devenant pas solide à -30° (1). Il est miscible à l'éther anhydre; l'eau l'enlève à cette solution; sa dissolution dans l'eau est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur.

L'acide méthylsulfurique est relativement stable en l'absence de l'eau; une chaleur de 100° ne l'altère pas. A 130-140°, il se décompose en acide sulfurique et sulfate de méthyle neutre :

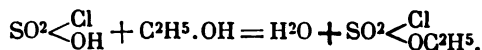


Si l'on opère cette décomposition dans le vide, on obtient la quantité calculée de sulfate de méthyle.

II. SUR LE SULFATE DE MÉTHYLE. — Préparé comme on vient de le dire, ou d'après le procédé de MM. Dumas et Péligot, qui ne fournit que de très faibles rendements, il se présente sous la forme d'un liquide incolore bouillant à 187-188°, d'une densité de 1,327 à 18°.

III. ACTION DE LA CHLORHYDRINE SULFURIQUE SUR L'ALCOOL ÉTHYLIQUE.

— Si l'on fait tomber l'alcool dans la chlorhydrine bien refroidie, la réaction s'accomplit comme pour l'alcool méthylique, et l'on obtient du gaz chlorhydrique et de l'acide éthylsulfurique. Si, au contraire, le produit s'échauffe pendant la réaction, il se forme une quantité plus ou moins grande de chlorure éthylsulfurique selon l'équation :



L'eau formée décompose une quantité équivalente de chlorhydrine.

L'acide éthylsulfurique obtenu à froid ressemble à l'acide mé-

(1) MM. Dumas et Péligot ont obtenu l'acide méthylsulfurique à l'état cristallisé, mais ils ne l'ont pas analysé; c'était peut-être un hydrate.

thylsulfurique; la chaleur le dédouble en acide sulfurique et sulfate d'éthyle, mais ici la réaction est moins nette que pour le dérivé méthylque : une partie notable de la substance se carbonise.

IV. SUR LA PROPORTION D'ACIDE ÉTHYLSULFURIQUE FORMÉE PAR L'ACTION DE L'ALCOOL SUR L'ACIDE SULFURIQUE. — En chauffant à 100° pendant 1/4 d'heure l'acide sulfurique pur avec des quantités variables d'alcool (1/2 à 4 molécules), l'auteur a obtenu les proportions suivantes d'acide éthylsulfurique :

C ² H ⁶ O (mol.)....	1/2	1	1 1/2	2	2 1/2	3	4
SO ⁴ H.C ² H ⁵ . (°/o).	73,1	57,1	59,6	65	72	77,4	77,4

Un excès d'acide sulfurique, comme un excès d'alcool, favorise donc la réaction, en élevant la limite d'éthérification.

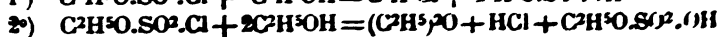
Ces chiffres indiquent bien la marche du phénomène, mais ne présentent pas une valeur absolue; le temps de chauffe de 1/4 d'heure nous paraît, en effet, tout à fait insuffisant pour atteindre la limite.

En ce qui concerne le mélange d'alcool et d'acide sulfurique en proportions moléculaires égales, l'auteur a trouvé dans une deuxième expérience 54 °/o, dans une troisième 52 °/o, chiffres qui se rapprochent des résultats publiés par Hennel et plus récemment par M. Berthelot (t. 10, p. 295).

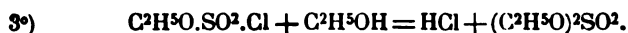
L'éthérification de l'alcool méthylque par la quantité équivalente d'acide sulfurique fournit 59 °/o d'acide méthylsulfurique.

V. SUR LE CHLORURE ÉTHYLSULFURIQUE. — Ce chlorure obtenu par Kuhlmann, Williamson et Pourgold dans l'action du chlorure d'éthyle sur l'anhydride sulfurique, se forme aussi, d'après Müller (t. 20, p. 187), lorsqu'on fait passer l'éthylène dans la chlorhydrine sulfurique. C'est d'après ce dernier procédé que l'auteur l'a préparé; la moitié du produit distille entre 151 et 154°, point d'ébullition du chlorure pur.

Le chlorure éthylsulfurique agit de diverses manières sur l'alcool éthylique. Si l'on fait tomber goutte à goutte le chlorure dans l'alcool, il se dégage de l'acide chlorhydrique, du chlorure d'éthyle et de l'oxyde d'éthyle, en même temps qu'il se forme de l'acide éthylsulfurique, suivant les équations :

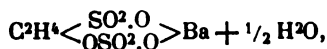


Si, inversement, l'alcool est ajouté au chlorure éthylsulfurique, il se forme, en outre, des quantités variables (20 % au maximum) de sulfate neutre d'éthyle :



L'auteur confirme donc les résultats obtenus par Müller. Quant aux recherches de Behrend (t. 37, p. 507), il est évident que le produit décrit sous le nom de sulfate neutre d'éthyle était un mélange ne contenant qu'une faible proportion de cet éther (1).

VI. SUR UN NOUVEAU MODE DE FORMATION DE L'ACIDE ÉTHIONIQUE. — Comme on l'a dit plus haut, le produit de la réaction de l'éthylène sur la chlorhydrine sulfurique n'est formé qu'à moitié de chlorure éthylsulfurique; l'autre moitié est une matière noire, moins volatile qui, reprise par l'eau et saturée de carbonate de baryum, fournit de notables proportions d'éthionate de baryum



que l'on peut précipiter par addition d'alcool.

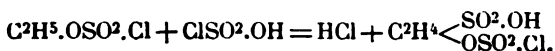
Par l'ébullition, ce sel se dédouble en sulfate barytique et acide iséthionique. C'est là un procédé commode de préparation des acides éthionique et iséthionique.

Cet acide éthionique doit son origine au chlorure éthionique qui prend naissance, comme l'auteur s'en est assuré, lorsqu'on

(1) M. Behrend a répondu aux critiques de l'auteur (*Journal für praktische Chemie* (2), t. 20, p. 382). Il cherche à expliquer la divergence des résultats en admettant que le premier produit de l'action du chlorure de sulfuryle sur l'alcool n'est pas le chlorure éthylsulfurique de Pourgold et Müller, mais un corps isomérique. Ainsi s'expliquerait ce fait que M. Claesson a obtenu principalement de l'acide éthylsulfurique en faisant agir le chlorure sur l'alcool, tandis que Behrend n'a obtenu que du sulfate neutre d'éthyle.

M. Claesson vient de publier à son tour une réplique (*Journal für praktische Chemie*, (2), t. 21, p. 375) dans laquelle il montre que le composé de la formule $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}.\text{SO}^2.\text{Cl}$ préparé d'après la méthode de Behrend, se confond par ses propriétés physiques et chimiques avec le chlorure éthylsulfurique de Pourgold et Müller. Il attire de nouveau l'attention sur les différences énormes qui existent entre les propriétés du soi-disant sulfate neutre d'éthyle de Behrend, corps non distillable et se décomposant instantanément par l'eau froide, et celles du véritable éther sulfurique qui est volatil et qui se saponifie très lentement par l'eau. Il persiste à considérer ce produit de Behrend comme de l'acide éthylsulfurique impur. A. H.

chauffe à 100° le chlorure éthylsulfurique avec la chlorhydrine sulfurique :



VII. SUR LE SULFATE NEUTRE D'ÉTHYLE. — Cet éther est très mal connu. Il ressort de ce qui précède que les corps décrits par Orłowsky, Mazurowska et Behrend ne sont que de l'acide éthylsulfurique plus ou moins impur.

Le sulfate neutre d'éthyle se forme :

1° Lorsqu'on chauffe l'acide éthylsulfurique à 140° dans le vide ; le rendement est faible ;

2° Par la réaction de l'alcool sur le chlorure éthylsulfurique, dans les conditions indiquées ci-dessus. Le sulfate d'éthyle, dont on obtient au maximum 20 0/0, est précipité par addition d'eau au produit, séché et distillé dans le vide ;

3° Lorsqu'on mélange molécules égales d'acide sulfurique et d'alcool absolu : le produit est étendu par addition de glace, puis d'eau, et épuisé par du chloroforme qui s'empare du sulfate neutre d'éthyle. En employant 400 grammes d'alcool, l'auteur a obtenu ainsi 25 grammes d'éther neutre ;

4° Lorsqu'on chauffe à 150° pendant 3 heures du sulfate d'argent avec de l'iodure d'éthyle additionné d'éther anhydre et d'une petite quantité d'alcool absolu ; le rendement est presque théorique ;

5° D'après le procédé de Wetherill, par la réaction de l'anhydride sulfurique sur de l'oxyde d'éthyle parfaitement pur et employé en excès. Le produit contient une certaine quantité d'iséthionate d'éthyle (environ 1/8) dont on peut le débarrasser par distillation dans le vide. Sous la pression ordinaire, ce dernier se décompose au-dessous du point d'ébullition du sulfate d'éthyle et les produits engendrés altèrent à leur tour cet éther ;

6° Enfin l'*huile lourde de vin*, que l'on obtenait autrefois comme produit secondaire de la préparation de l'oxyde d'éthyle, ou bien en soumettant les éthylsulfates à la distillation sèche, est principalement formée de sulfate neutre d'éthyle.

Le sulfate éthylique est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur agréable, rappelant vaguement la menthe. Il bout à 208° (toute la colonne mercurielle dans la vapeur) en se décomposant très légèrement ; tant qu'il est impur il est absolument nécessaire

de le distiller sous pression réduite. Densité à 19° = 1,1837; densité de la vapeur pure à 184° dans l'appareil d'Hofmann = 75,8 (calcul 77).

Il est insoluble dans l'eau et se décompose très lentement à son contact; quelques gouttes ne se dissolvent pas au bout de plusieurs mois; à l'ébullition, la saponification est rapide, et il se forme d'abord de l'acide éthylsulfurique, puis de l'acide sulfurique.

L'alcool le décompose rapidement à chaud en produisant de l'acide éthylsulfurique et de l'oxyde d'éthyle.

VIII. SUR L'ACIDE PARATHIONIQUE DE GERHARDT. — Lorsqu'on sature par le carbonate de baryum, l'acide éthylsulfurique brut (mélange d'alcool et d'acide sulfurique), et qu'on chauffe la solution filtrée, on observe au-dessous de 100° la formation d'un abondant précipité de sulfate de baryum; la solution filtrée une seconde fois et chauffée de nouveau ne présente plus ce phénomène.

Gerhardt avait expliqué ce fait en admettant l'existence d'un acide parathionique isomérique avec l'acide éthylsulfurique et beaucoup moins stable que lui.

L'existence de cet acide a été niée, notamment par Erlemeyer, et l'auteur adopte cette même conclusion. Il propose une explication très plausible de cette précipitation abondante de sulfate de baryum: l'acide sulfovinique brut contient une certaine quantité de sulfate d'éthyle neutre (voir plus haut) qui n'est pas saponifié par le carbonate de baryum, et par la décomposition de cet éther sous l'action de l'eau chaude, il se produit d'abord de l'acide sulfovinique libre peu stable, puis de l'acide sulfurique qui précipite une quantité équivalente de baryte. Une fois que la saponification est achevée, la solution ne peut plus présenter ce phénomène.

A. H.

Sur les dérivés disubstitués de l'acide acrylique ;
par M. H.-B. HILL (1).

Après avoir fait l'historique de ces composés, l'auteur exprime l'opinion que la formation de l'acide malonique au moyen de l'acide dichloracrylique est insuffisante pour établir avec certitude

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 658.

la constitution de ce dernier corps. D'autre part, la facilité avec laquelle l'acide bromopropiolique prend naissance, jointe à son dédoublement en bromacétylène, en acide carbonique et en acide malonique, sous l'influence de l'eau de baryte en ébullition, font considérer comme très probable que l'élimination d'acide bromhydrique précède la formation de l'acide malonique.

L'auteur mentionne également les recherches qu'il a faites pour établir les relations qui lient l'acide bromopropiolique aux corps de la série acrylique. L'acide bromopropiolique se dissout aisément dans l'acide bromhydrique à la température ordinaire, et au bout de quelque temps, on obtient une abondante cristallisation formée de lamelles nacrées d'acide dibromacrylique. Cet acide qui fond à 85-86°, paraît être identique avec celui qui a été décrit par MM. Fittig et Petri.

En dissolvant l'acide bromopropiolique dans l'acide iodhydrique, on obtient, au bout de quelques minutes, des écailles brillantes d'acide iodobromacrylique fusible à 110°. L'acide chlorhydrique le transforme en acide chlorobromacrylique fusible à 70°.

T. S.

Sur l'acide oxyparaxylrique ; par M. O. JACOBSEN (1).

En soumettant le pseudocuménol à l'action de la potasse fondante (t. 31, p. 455), M. Reuter a obtenu un acide oxyxylique auquel il a attribué la constitution $C^6H^3CH^3(1)CH^3(3)OH(4)CO^2H(6)$, par la raison que la distillation de cet acide avec la chaux fournit un xylénol liquide.

De son côté, l'auteur a trouvé qu'en chauffant le même acide à 220-225° avec de l'acide chlorhydrique fumant, il se dédouble complètement en CO^2 et en xylénol solide. Ce xylénol fond à 61°, entre en ébullition à 222-225° et fournit un dérivé sulfonique dont les sels de baryum et de sodium possèdent toutes les propriétés des combinaisons correspondantes de l'acide orthoxylénolsulfonique (t. 31, p. 382).

Le xylénol dérivé de l'acide oxyxylique est donc identique avec l'orthoxylénol (1, 2, 4) et par conséquent la constitution de cet acide est celle de l'acide oxyparaxylrique $C^6H^3CH^3(1)CH^3(2)OH(4)CO^2H(6)$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 431.

L'acide oxyparaxylique est presque insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau bouillante ; l'alcool, l'éther et le chloroforme le dissolvent facilement. Dans l'eau bouillante ou dans l'alcool très faible, il cristallise en aiguilles plumeuses, tandis que dans l'alcool concentré il se dépose sous la forme de petits prismes compactes. Il fond à 199°, se volatilise lentement avec la vapeur d'eau et peut être distillé sans décomposition.

Le chlorure ferrique colore ses solutions en bleu-violet foncé et précipite en violet sale les solutions concentrées de son sel de soude.

Le sel de *baryum* constitue de petits cristaux anhydres, durs, peu solubles dans l'eau froide.

La solution du sel de soude donne des précipités cristallins avec les solutions concentrées des sulfates de manganèse, de zinc, de cadmium, de cuivre, ainsi qu'avec le nitrate de plomb et le chlorure mercurique. Le nitrate d'argent donne un précipité floconneux qui se dissout difficilement dans l'eau chaude et cristallise par le refroidissement en lamelles rhombiques groupées en étoiles.

Par la fusion prolongée avec la potasse caustique, l'acide oxyparaxylique est converti en un mélange de deux acides dicarboniques qui ne sont pas distillables avec la vapeur d'eau et dont les solutions sont colorées en rouge-cerise par le chlorure ferrique.

L'auteur annonce, en terminant, que l'acide résultant de la fusion de l'orthoxylénol avec la potasse, et qui a été décrit par lui comme un acide oxytoluique, n'est en réalité que de l'acide oxyparaxylique provenant de traces de pseudocumène qui accompagnaient l'orthoxylénol employé.

T. S.

Densité de vapeur des trois dinaphtyles isomériques ;
par M. Watson SMITH (1).

L'auteur a déterminé la densité de vapeur des trois dinaphtyles isomériques par la méthode de M. Victor Meyer (t. 33, p. 286). Il a opéré dans une atmosphère d'azote, et comme l'une des trois substances (le dinaphtyle $\beta\beta$) n'entre en ébullition qu'au-dessus

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 356.

de 440°, il a produit la vaporisation au moyen d'un bain de plomb fondu. Les résultats obtenus sont les suivants :

Dinaphtyle $\alpha\alpha$	(p. de fusion = 154°)...	d = 8,67
— $\beta\beta$	(p. de fusion = 187°)...	d = 8,73
— $\alpha\beta$	(p. de fusion = 76°)...	d = 8,77

La densité théorique est 8,77.

T. S.

Recherches sur l'oxydation de l'acide cholalique.

Nous réunissons ici un certain nombre de mémoires récents sur l'oxydation de l'acide cholalique, qui font suite aux travaux de Latchinoff (t. 33, p. 212) et de Tappeiner (t. 33, p. 347).

I. SUR L'ACIDE BILIQUE, NOUVEAU PRODUIT D'OXYDATION DE L'ACIDE CHOLALIQUE, par M. E. Egger (1). En oxydant avec ménagement l'acide cholalique par le mélange de dichromate et d'acide sulfurique étendu, l'auteur a réussi à obtenir un nouvel acide intermédiaire entre l'acide cholalique et l'acide cholestérique $C^{12}H^{16}O$ de Tappeiner, acide qu'il désigne sous le nom d'acide *bilique*. On chauffe un mélange de 30 grammes d'acide cholalique, de 60 grammes de dichromate de potassium et de 32^{cc},5 d'acide sulfurique préalablement étendu de 260^{cc} d'eau ; l'acide cholalique se transforme d'abord en une masse épaisse, visqueuse, et devient plus tard solide et grenu. A ce moment, on interrompt l'opération et l'on filtre le liquide : l'acide bilique se sépare sous forme de pellicule cristalline. Les eaux mères en fournissent une nouvelle quantité par évaporation, et les produits d'oxydation insolubles en cèdent à l'eau bouillante. L'acide brut est purifié par cristallisation dans l'eau, et se présente alors en petites aiguilles incolores, groupées en mamelons. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'éther et très soluble dans l'alcool.

Il renferme $C^{16}H^{22}O^6$. Il fond à 190°, lorsqu'on le porte rapidement à cette température ; si, par contre, on élève lentement la température, il commence à brunir et à s'agglomérer vers 140°, mais ne fond pas, même à 120°. Avec le sucre et l'acide sulfurique, l'acide bilique ne montre pas la réaction violette des acides biliaires.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1068.

L'acide bilique est bibasique; ses sels paraissent être amorphes.

Le *bilate acide de potassium* est insoluble dans l'alcool; le *sel neutre* se dissout dans ce véhicule. Ces deux sels sont solubles dans l'eau, ainsi que le sel *barytique*. Les sels de *plomb* et d'*argent* constituent des précipités insolubles, amorphes.

L'acide bilique offre de grandes analogies avec l'acide cholestérique de Tappeiner; les oxydants (dichromate et acide sulfurique, acide nitrique) le convertissent en un mélange d'acides cholestérique et pyrocholestérique.

II. SUR UN PRODUIT D'OXYDATION REMARQUABLE DE L'ACIDE CHOLALIQUE, par M. P. Latchinoff (1). L'auteur a continué ses recherches sur l'oxydation de l'acide cholalique sous l'influence du permanganate de potassium et de l'acide azotique.

Dans ces oxydations, il n'a obtenu ni l'acide cholestérique $C^{13}H^{16}O^7$ de Tappeiner, ni les acides gras que ce même chimiste a trouvé parmi les produits d'oxydation de l'acide cholalique au moyen du dichromate de potassium et de l'acide sulfurique étendu. Ces acides ne se formaient, dans les expériences de l'auteur, que dans le cas où l'on avait employé de l'acide cholalique impur, c'est-à-dire mélangé d'acides gras solides.

D'après l'auteur, les acides gras trouvés par Tappeiner ne dériveraient donc pas par oxydation de l'acide cholalique, mais auraient préexisté dans la matière employée.

L'auteur passe ensuite à l'étude de l'acide *choloïdanique*, qui se produit, sous l'influence de l'acide azotique, aux dépens des acides biliaires (Theyer et Schlosser, 1844); aux dépens de l'acide choloïdique (Redtenbacher, 1846) et aux dépens de l'acide cholanique (Tappeiner, t. 33, p. 350). Il rejette la formule $C^{16}H^{24}O^7$ attribuée par Redtenbacher à cet acide, et représente sa composition par les rapports $C^{10}H^{16}O^4$, en le considérant comme un isomère de l'acide camphorique. De là le nom d'acide *choléocamphorique* qu'il lui donne.

L'auteur a préparé l'acide choléocamphorique en traitant l'acide cholalique impur par l'acide azotique. La réaction s'opère à une douce chaleur; on ajoute l'acide par petites portions, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rouges. Le liquide d'un jaune

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1518. — Voir aussi le *memoire de M. Destrem* (t. 33, p. 187) et les *observations de M. Latchinoff*, t. 33, p. 164).

pâle, est alors porté à l'ébullition et évaporé à sec au bain-marie. Le résidu est traité par l'eau, la masse visqueuse qui reste insoluble est lavée à l'eau, opération pendant laquelle elle devient dure et cassante, puis dissoute dans l'ammoniaque et additionnée d'un excès de baryte hydratée. La liqueur filtrée contient du choléocamphorate de baryum impur. Elle est précipitée par le carbonate d'ammonium, filtrée, concentrée et sursaturée par l'acide azotique : l'acide choléocamphorique se précipite à l'état fortement coloré. On le purifie en l'agitant avec de l'éther en présence de l'eau, et on le fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool faible, puis dans l'acide acétique à 20 ou 25 % bouillant. On peut aussi le décolorer au moyen du charbon animal, ou bien en décomposant son sel de plomb par l'hydrogène sulfuré.

L'acide choléocamphorique, $C^{10}H^{16}O^4$, cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles tellement fines que le liquide se prend par le refroidissement en une gelée. Il est peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther, beaucoup plus soluble dans l'alcool ; l'alcool faible (25 à 30 %) le dissout encore plus abondamment et le laisse déposer en lamelles étroites, groupées en boules. Sa saveur est amère. Vers 130°, les cristaux perdent 2,9 % de leur poids (eau ou dissolvant). Vers 270° il brunît sans fondre, et se décompose complètement à 300°. Les acides sulfurique et nitrique le dissolvent aisément à une douce chaleur, et l'eau le précipite inaltéré de ces solutions. Il est dextrogyre.

L'acide choléocamphorique est bibasique. Ses sels cristallisent difficilement ; ceux des métaux lourds sont insolubles dans l'eau. La plupart des sels sont insolubles dans l'alcool.

Sel d'ammonium. L'éther le précipite de sa solution alcoolique ; sa solution aqueuse perd presque totalement l'ammoniaque au bain-marie.

Sel sodique. La solution de l'acide dans l'alcool donne avec la soude alcoolique un précipité gélatineux.

Sel de potassium neutre $C^{10}H^{14}O^4K^2$. Masse emplastique.

Sel de potassium acide $C^{10}H^{15}O^4K$. Il se précipite en aiguilles très fines réunies en étoiles lorsqu'on ajoute de l'acétone à la solution aqueuse du sel.

Sel de baryum $C^{10}H^{14}O^4.Ba + 4H^2O$ ou $5H^2O$. Le carbonate de baryum ne sature pas complètement l'acide ; il faut employer l'eau de baryte. Le sel formé est très soluble dans l'eau et cristallise soit par évaporation de la solution, soit

par addition graduelle d'alcool. Il se présente en aiguilles microscopiques hexagonales, réunies en faisceaux, qui perdent $3\text{H}^2\text{O}$ dans l'air sec, et le reste à 130° .

Sel de calcium $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4.\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$. Masse gommeuse très soluble dans l'eau; l'alcool produit dans la solution un précipité volumineux, non cristallin.

Le sel *magnésien* est déliquescent et semble être cristallisable.

Sel de cuivre. Précipité fin, bleu-vert, dont la composition varie avec les conditions de la précipitation.

Sel de plomb $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4.\text{Pb} + 3\text{H}^2\text{O}$. Précipité blanc, amorphe, devenant anhydre à 130° .

Sel d'argent $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4.\text{Ag}^2$. Précipité blanc, amorphe, très peu soluble dans l'eau, plus cependant que les sels cuivrique et plombique.

En terminant, l'auteur fait remarquer que la formation de l'acide choléocamphorique, apporte un nouvel appui à la formule $(\text{C}^{25}\text{H}^{40}\text{O}^5)^2 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ de l'acide cholalique et, par conséquent, à la formule $\text{C}^{25}\text{H}^{42}\text{O}$ de la cholestérine qu'il a proposées il y quelques années, après Mulder et M. Berthelot. Ces corps renfermeraient 5 fois le groupement C^5H^8 et appartiendraient donc à ces séries homologues différant par C^5H^8 ou plusieurs fois C^5H^8 , dont l'auteur a admis l'existence.

III. SUR L'OXYDATION DE L'ACIDE CHOLALIQUE, par M. H. Tappeiner (1). L'auteur maintient intégralement ses indications sur la formation d'acides gras dans l'oxydation de l'acide cholalique au moyen du dichromate de potassium et de l'acide sulfurique étendu. Il rejette absolument la supposition de M. Latchinoff, à savoir : que les acides gras auraient préexisté dans l'acide cholalique employé, et fait voir que l'acide cholalique, isolé du sel de baryum parfaitement cristallisé et pur, fournit par oxydation les mêmes acides. Du reste, les expériences de M. Latchinoff ont été faites avec le permanganate, celles de l'auteur avec le dichromate de potassium, rien d'étonnant donc que les résultats soient différents.

L'auteur ajoute qu'il a réussi à faire cristalliser le sel de baryum de l'acide cholestérique en chauffant, à 120° en vase clos, la solution saturée de l'acide dans l'eau de baryte. Au bout de peu de temps les parois du tube se tapissent de longs

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1627.

primes blancs, qui ne se dissolvent plus par le refroidissement. Ce sel renferme $(C^{12}H^{13}O^7)^2Ba^3 + 6H^2O$; il devient anhydre vers 115°.

Pour transformer l'acide cholestérique en acide pyrocholestérique, il est préférable, au lieu de le chauffer seul à 198°, de le dissoudre préalablement dans la glycérine ; le dégagement d'acide carbonique se trouve ainsi très ralenti et la décomposition n'est complète qu'au bout de 5 à 8 jours.

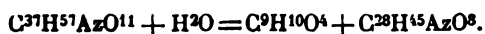
Les glycérides formés sont saponifiés, les acides volatils (propionique) qui ont pris naissance en petite quantité sont chassés par la distillation et l'acide pyrocholestérique est extrait par l'éther.

IV. SUR L'OXYDATION DE L'ACIDE CHOLALIQUE, par M. Kutcheroff (1). L'acide cholalique a été purifié par cristallisation de son sel barytique dans l'alcool ; il ne contenait point d'acides gras. L'auteur l'a soumis à l'action du mélange oxydant de dichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu, en se conformant d'ailleurs aux prescriptions de M. Tappeiner ; mais, dans aucun cas, il n'a obtenu trace d'un acide gras solide. Il a d'ailleurs varié des conditions des expériences sans modification dans les résultats. Enfin il a montré que, dans les conditions dans lesquelles M. Tappeiner a opéré, les acides gras ne sont pas détruits, qu'on les retrouve presque quantitativement après la réaction.

En présence des résultats diamétralement opposés de M. Tappeiner et de l'auteur, il est difficile de conclure. A. H.

Sur les alcaloïdes des vératrum ; par MM. C.-R.-A. WRIGHT et A.-P. LUFF (2).

Voici les conclusions de ce travail : Les graines du *veratrum sabadilla* contiennent un alcaloïde isolé par Couerbe et appelé par lui *véatrine*. Sa formule est $C^{37}H^{53}AzO^{11}$ ou très voisine. Elle est amorphe, mais quelques-uns de ses sels cristallisent. Elle se saponifie en donnant de l'acide véatrique (diméthylprotocatéchique) et une base nouvelle, la *vérine*.

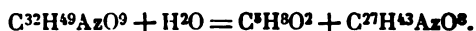


(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2325.

(2) *Journal of the chemical Society*, t. 33, p. 338; 1878.

De plus, il existe dans les mêmes graines une très forte quantité d'un autre alcaloïde, isolé par Merck et appelé par lui *vératrine*; les auteurs proposent de le nommer *cévadine*.

La *cévadine* est cristallisable, fond à 205-206°, et donne à la saponification de l'acide *cévadique* (méthylcrotonique de Frankland et Duppa) et une autre base, la *cévine*, selon la réaction suivante :



Les formules assignées à la *cévadine* par Merck, par Weigelin, par Schmidt et Köppen sont plus ou moins erronées.

Il n'y a vraisemblablement pas de modifications isomériques de la *cévadine*.

On n'a pas trouvé dans les substances examinées le corps appelé par Weigelin *sabadilline*. Cependant les alcaloïdes extraits par les auteurs à l'aide du procédé à l'acide tartrique ou ceux achetés comme *sabadilline* contiennent une base insoluble dans l'éther, comme la *sabadilline*, mais insoluble dans l'eau et non cristalline. Elle paraît renfermer $\text{C}^{34}\text{H}^{53}\text{AzO}^8$ et donner de l'acide *cévadique* à la saponification. On propose de la nommer *cévadilline*.

La *sabatrine* de Weigelin est un mélange de produits d'altération résineux.

Les alcaloïdes du *vératrum* ne sont pas seulement constitués comme les bases de l'*aconit* : les radicaux azotés qu'ils contiennent paraissent aussi se rattacher étroitement à ceux de ces dernières bases.

G. S.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur quelques matières colorantes nouvelles ;
par M. Ph. GREIFF (1).

Lorsqu'on fait réagir 1 partie de chloranile sur 2 parties de diméthylaniline, on observe, déjà à froid, une coloration bleu foncé, et à 50° la réaction s'achève complètement, en donnant

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1810.

une masse mordorée, insoluble dans l'eau, mais cédant à l'alcool ou à l'acide acétique une matière colorante d'un bleu violacé intense. En substituant la méthyldiphénylamine à la diméthylaniline, on obtient un bleu d'un grande beauté.

La réaction s'opère avec facilité, donne un bon rendement et paraît s'effectuer sous l'influence de l'oxygène quinonique.

La quinone réagit à la manière de ses dérivés chlorés, seulement son action est plus lente et ne fournit pas de produits possédant les mêmes propriétés colorantes.

La phénanthraquinone enfin donne, dans les mêmes conditions, un corps bleu violet fortement dichroïque; une addition de chlorure de zinc facilite cette réaction, ainsi que les précédentes.

H. D.

Recherche des acides minéraux libres dans les produits commerciaux; par MM. P. SPENCE et A. ESILMAN (1).

Une solution faible d'acétate ferrique reste colorée en présence des sels à réaction acide ou de l'acide acétique libre. Elle se décolore sous l'action de faibles quantités d'acides minéraux libres.

On prépare l'acétate ferrique avec l'alun ferrique et l'acétate de soude.

La méthode peut être rendue quantitative.

G. S.

Sur le travail de l'acier doux; par M. SERGIUS KERN (2).

L'auteur recommande de chauffer l'acier jusqu'au blanc soudant avant de le passer au laminoir. Lorsqu'on ne chauffe qu'au blanc non soudant, on obtient des produits de qualité inférieure et présentant souvent de nombreuses cavités. Le laminage masque en partie ces défauts; mais le métal n'en reste pas moins mauvais.

Pour obtenir un bon résultat, l'auteur indique la série des opérations suivante :

1° Compression de l'acier liquide, après sa fusion, afin d'obtenir de bons lingots;

(1) *Journal of the chemical Society*, t. 33, p. 298; 1878.

(2) *Chemical News*, t. 39, p. 18.

2° Martelage des lingots avant leur laminage ;

3° Chauffage des lingots au blanc soudant.

Ce procédé donne de l'acier très ductile, et les plaques présentent une belle surface brillante parfaitement nette. CH. G.

Note sur la soudure de l'acier ; par M. SERGIUS KERN (1).

L'acier pur, presque exempt de phosphore et de soufre, et contenant de 25 à 30 pour mille de carbone, subit fort bien la soudure, si toutefois l'opération est faite avec soin par un ouvrier habile.

Après cette opération, l'acier doux devient souvent plus flexible.

Les plaques ainsi soudées sont encore assez flexibles à la température du rouge sombre, bien que, comme on le sait, l'acier soit plus cassant à cette température. CH. G.

Sur l'acier manganésifère ; par M. SERGIUS KERN (2).

L'auteur, ayant analysé des fragments d'un pignon d'acier brisé dans un choc et ayant trouvé 1,5 % de manganèse, a été amené à essayer les aciers manganésifères. Il pense que cette quantité de manganèse qu'on ajoute pour neutraliser l'action du phosphore est exagérée. Selon lui, un bon acier ne doit pas renfermer plus de 0.3 à 0.4 % de manganèse ; car, passé cette quantité, il devient malléable et peut se casser pendant la flexion. CH. G.

(1) *Chemical News*, t. 39, p. 97.

(2) *Chemical News*, t. 39, p. 118.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 11 JUIN 1880.

Présidence de M. Friedel.

Imprimés adressés à la Société :

Bulletin de la Société industrielle de Rouen, n° 1. — 1880.

Journal de la Société de pharmacie de Constantinople, n° 9. — 1880.

Revista farmaceutica, t. XVIII, n° 4. Buenos-Ayres, avril 1880.

La Cronica medica : anno III, n° 63. Valencia, avril 1880.

M. RENDALL (Arthur), professeur de chimie à l'Institut agronomique à Mustiala (Finlande), est nommé membre non résidant.

MM. PARMENTIER, sous-directeur du laboratoire d'enseignement chimique à la Sorbonne, 45, rue d'Ulm ;

BUTS (Georges), pharmacien, 5, rue Lebon,

sont nommés membres résidants.

M. VILLIERS, en faisant agir l'acide sulfurique sur l'alcool et en soumettant à la distillation dans le vide, obtient facilement le sulfate d'éthyle.

M. VILLIERS a étudié également la préparation de l'éther chlorhydrique.

M. KLEIN a fait quelques observations sur les borotungstates de soude et de potasse.

M. BERTRAND a obtenu dans la préparation de l'éther bromhydrique plusieurs des dérivés bromés de ce corps.

M. DESTREM rend compte de ses expériences sur l'action de la chaux et de la baryte sur les différents alcools. La glycérine, soumise à l'action des mêmes réactifs, fournit en abondance des alcools de la série allylique.

M. DE SCHULTEN, en chauffant de la silice et de la soude en présence de l'eau à 180° en vase clos, est parvenu à la synthèse de l'analcime, le verre du tube fournissant l'alumine.

M. Wurtz présente un travail de M. MAUMENÉ sur l'éther chlorhydrique; d'après ce savant, il se produirait dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'alcool, non seulement du chlorure d'éthyle, mais aussi du chlorhydrate de chlorure d'éthyle.

M. JAY combat le procédé de M. Méhu sur le dosage de l'azote de l'urée en présence des sucres.

M. GRIMAUD rend compte des recherches qu'il a faites en commun avec M. ADAM, sur l'acide dichlorolactique et sur son dérivé éthylique.

M. A. YVER a trouvé un procédé de séparation du cadmium et du zinc fondé sur l'emploi de la pile.

M. MILLOT indique, à la suite de cette communication, quelques précautions à prendre dans l'emploi du procédé de M. Beilstein dans la séparation du zinc, du cuivre et du cadmium.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Action du soufre sur l'eau; par M. Albert COLSON.

En étudiant certaines difficultés qui se présentent dans le dosage du fer par le procédé Marguerite, j'ai été conduit à examiner l'action du soufre à l'état naissant sur l'eau bouillante. Pour cela, j'ai d'abord préparé une dissolution très étendue d'hypo-sulfite de soude (5 grammes par litre); puis dans un ballon d'un litre environ de capacité, j'ai mis 500 grammes d'eau distillée et 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur. Ce ballon était muni d'un long tube de dégagement et d'un tube droit dont l'extrémité inférieure plongeait dans le liquide, tandis que la partie supérieure se terminait par un entonnoir à robinet. Après avoir porté le liquide à l'ébullition, je mettais dans l'entonnoir un centimètre cube, à peu près, de la dissolution d'hypo-sulfite, j'ajoutais un peu d'eau, j'ouvrais le robinet en continuant quelques instants à ajouter de l'eau pour bien laver l'entonnoir. Le liquide bouillant se troublait légèrement, mais le trouble ne tar-

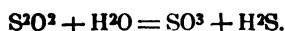
dait pas à disparaître; et, si l'on avait soin de faire plonger le tube de dégagement dans une dissolution d'acétate de plomb, il se produisait dans celle-ci un précipité noir de sulfure de plomb.

La réaction terminée, c'est-à-dire quand le liquide bouillant était redevenu limpide, on ajoutait un autre centimètre cube d'hyposulfite dissous, et ainsi de suite jusqu'à ce que 20 centimètres cubes eussent été décomposés.

Le sulfure de plomb, lavé avec soin, pesait 0^{gr},102 correspondant à 0^{gr},0136 de soufre.

Le liquide resté dans le ballon renfermait de l'acide sulfurique; celui-ci, précipité par le chlorure de baryum et recueilli, a donné 0^{gr},098 de sulfate de baryte, soit 0^{gr},0184 de soufre. Ce qui donne un total de 0^{gr},027 pour le soufre recueilli. Or, le soufre contenu dans les 20 centimètres cubes d'hyposulfite introduits dans l'appareil pesait 0^{gr},0264 (d'après l'analyse).

Donc tout le soufre introduit dans l'appareil a été attaqué; une moitié s'est transformée en acide sulfurique et l'autre moitié en hydrogène sulfuré, en décomposant l'eau, d'après l'équation



Si l'on n'a pas soin d'étendre suffisamment la dissolution d'hyposulfite, la réaction n'est pas aussi complète. Avec une liqueur quatre fois plus concentrée que la précédente, j'ai obtenu

0,272 de sulfure de plomb, soit 0^{gr},037 de soufre,
0,177 de sulfate de baryte, soit 0^{gr},024 de soufre,

et un dépôt notable de soufre s'est fait dans le ballon.

On remarque qu'il y a plus de soufre transformé en hydrogène sulfuré que de soufre passé à l'état d'acide sulfurique; cela peut tenir à ce qu'une partie de l'acide sulfureux provenant de la décomposition de l'hyposulfite a pu s'échapper ou peut-être même se transformer en acide thionique au contact du soufre naissant. Quoi qu'il en soit, il est hors de doute que le soufre naissant décompose l'eau à l'ébullition, et la seconde expérience montre qu'il n'est pas nécessaire, pour expliquer le fait, de faire intervenir la double affinité de l'acide sulfureux pour l'oxygène et du soufre pour l'hydrogène de l'eau.

Voici d'ailleurs une autre expérience qui ne laisse aucun doute. Prenons une solution de proto-sulfure de sodium contenant pour 20 centimètres cubes une quantité de soufre correspondant à

0^{gr},140 de sulfure de plomb. Dans 20 centimètres cubes de ce liquide, faisons dissoudre du soufre pur, étendons d'eau, et introduisons le polysulfure formé dans notre appareil à décomposition, en ayant soin d'opérer comme nous l'avons fait pour l'hyposulfite. Nous recueillons ainsi 0^{gr},170 de sulfure de plomb, soit 0^{gr},030 de plus que pour le liquide qui n'a pas reçu de soufre. Donc il y a eu décomposition notable de l'eau par le soufre, sans intervention d'acide sulfureux.

On sait d'ailleurs que l'ébullition de l'eau avec les polysulfures et même avec le soufre, donne un peu d'hydrogène sulfuré. Dans ce dernier cas, le dégagement est très faible. S'il est immédiatement sensible à la lame d'argent, il l'est moins rapidement dans les conditions d'expérience ci-dessus décrites. En effet, 3 grammes de soufre en fleur lavé à l'alcool, puis à l'eau, et introduits dans notre ballon, n'ont d'abord donné aucun précipité de sulfure de plomb; après 5 minutes d'ébullition, une coloration noire est apparue; enfin, au bout d'une demi-heure, un précipité, faible d'ailleurs, s'est fait.

Quel que soit l'état du soufre, qu'il soit en fleur, en canon, en cristaux octaédriques, en aiguilles, la décomposition a lieu et est toujours lente. Au contraire, l'action de l'hyposulfite est vive. Bien plus, elle a lieu à la température ordinaire. Au fond d'un tube assez long, que l'on a eu soin de rétrécir en un point de sa partie supérieure, on introduit quelques centimètres cubes d'hyposulfite en dissolution étendue, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on place une pièce d'argent au-dessus de la partie rétrécie, à distance du liquide, et on ferme à la lampe. Le lendemain, la pièce d'argent est sensiblement noircie, et cette teinte s'accroît chaque jour.

En répétant la même expérience avec du soufre naturel, on ne remarque une teinte noire qu'au bout de plusieurs mois, et encore cette teinte est-elle faible.

Je reviens sur le soufre qui restait dans le ballon, à la fin de notre seconde expérience sur l'hyposulfite. Le soufre s'était aggloméré et se présentait sous l'aspect de petits grains jaune citron et transparents. En examinant ces grains au microscope, on voit qu'ils sont sans action sur la lumière polarisée, ils ne sont donc pas cristallisés. En soumettant aussi au microscope du soufre déposé par refroidissement de sa solution dans la benzine, et, après lavage à l'alcool, resté pendant longtemps au

contact d'eau bouillante, on trouve : 1° des globules de soufre transparents analogues aux précédents et, comme eux, sans action sur la lumière polarisée ; 2° d'autres parties ayant conservé la forme cristalline, mais ayant perdu aussi leur action sur la lumière polarisée, et 3° enfin des cristaux qui n'ont plus qu'une faible action sur celle-ci.

Il semble donc que le soufre perd son état cristallin avant d'entrer en combinaison et affecte un état particulier que je n'ai pas encore étudié.

**Préparation des acides sélénhydrique et bromhydrique ;
par MM. A. ETARD et H. MOISSAN.**

On sait que MM. Champion et Pellet ont obtenu l'acide bromhydrique en faisant réagir le brome sur la paraffine, et qu'il est facile de préparer l'acide sulfhydrique en chauffant un mélange de paraffine et de soufre. Nous avons pensé que l'on pouvait obtenir l'acide sélénhydrique par un procédé similaire. Il fallait pour cela un carbure d'hydrogène dont le point d'ébullition fût assez élevé par rapport au point de fusion du sélénium (250°), et nous avons choisi le colophène (1).

En chauffant dans un petit ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, du sélénium et du colophène, on obtient un dégagement régulier d'acide sélénhydrique. Pour débarrasser complètement ce gaz des vapeurs de carbure qu'il pourrait entraîner, on le fait barboter dans un flacon à acide sulfurique bouilli, et on lui fait traverser ensuite un tube de verre rempli d'amianté parfaitement desséchée.

La réaction se passe par substitution, et le produit substitué se décomposant par la chaleur, il ne reste à la fin de l'expérience qu'un mélange de colophène et de charbon.

Cette méthode de substitution permet aussi de préparer très facilement d'assez grandes quantités d'acide iodhydrique. Il suffit, pour cela, de chauffer un mélange d'iode et de colophène ou d'un carbure analogue. On obtient, dans ces conditions, un abondant dégagement d'acide iodhydrique.

(1) Ce carbure déconverte par M. Sainte-Claire Deville, peut s'obtenir facilement en maintenant pendant plusieurs heures à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, un mélange d'essence de térébenthine et d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. On distille ensuite et l'on recueille le liquide passant au-dessus de 300°.

Sur le sesquioxyde de chrome ; par M. E. MEISSAN.

Lorsque l'on maintient l'hydrate de sesquioxyde de chrome, vers le rouge sombre, dans un courant de gaz inerte sec, azote ou acide carbonique, il perd son eau d'hydratation, et l'on obtient du sesquioxyde de chrome anhydre. Si l'on chauffe davantage ce sesquioxyde, on sait qu'il devient tout à coup incandescent, et qu'à partir de ce moment, il est plus difficilement attaquant par les acides.

En plaçant du sesquioxyde de chrome fortement calciné dans un tube de verre maintenu à la température constante de 440° et traversé par un courant d'hydrogène sulfuré, d'hydrogène sélénié, de chlore sec, de vapeurs de brome ou d'oxygène, on n'observe après plusieurs heures d'expérience aucune variation dans l'état de la poudre employée. La composition et l'aspect du sesquioxyde n'ont en rien changé.

Vient-on à répéter la même expérience sur le sesquioxyde de chrome non calciné, le résultat est tout différent.

Action de l'hydrogène sulfuré. — En maintenant à la température de 440° le sesquioxyde non calciné dans un courant d'hydrogène sulfuré sec ou humide, on obtient après plusieurs heures une poudre amorphe d'un noir marron dont la composition répond à la formule Cr^2S^3 . Cette substance est très difficilement attaquant par les acides, excepté par l'acide azotique et surtout l'eau régale qui la dissolvent en donnant une solution chromique. Chauffée légèrement dans un courant de chlore, elle devient incandescente et se transforme en sesquichlorure de chrome. Calcinée au contact de l'air, elle dégage de l'acide sulfureux et laisse un résidu vert de sesquioxyde ; à l'abri de l'air, elle dégage du soufre et fournit un composé moins sulfuré. Lorsque l'on maintient à une haute température ce sesquisulfure dans un courant d'hydrogène, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et du soufre, et il reste une poudre noire qui a la composition du protosulfure.

Action de l'oxygène. — L'action de l'oxygène sur les deux variétés de sesquioxyde de chrome est aussi très différente. C'est ainsi, par exemple, que le sesquioxyde de chrome non calciné, chauffé modérément au contact de l'air, peut fixer de l'oxygène et donner une poudre de couleur foncée dont la composition

centésimale se rapproche beaucoup de la formule CrO^3 . Ce fait avait déjà été signalé par Krüger.

J'ai placé dans un tube de verre maintenu à 440° , du sesquioxyde de chrome non calciné, et j'ai fait traverser le tube par un courant d'oxygène sec ou saturé de vapeur d'eau. J'ai obtenu ainsi, après plusieurs heures, une poudre grise, de poids constant, dont la composition, déduite de la calcination de l'oxyde, rappelait celle du bioxyde CrO^2 .

Cette matière est d'un gris foncé; par la calcination, elle dégage de l'oxygène et reproduit le sesquioxyde Cr^2O^3 . Chauffée avec de l'acide chlorhydrique ou un mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique, elle dégage du chlore. Ce caractère la rapproche donc bien du bioxyde de manganèse MnO^2 . Chauffée dans un tube fermé avec de la potasse caustique, elle donne du chromate de potasse et du sesquioxyde de chrome.

Action du chlore. — Si l'on place du sesquioxyde de chrome fortement calciné dans un courant de chlore sec ou humide, à la température d'ébullition du soufre, à 440° , l'oxyde n'est pas attaqué. Si l'on répète l'expérience en employant un courant de chlore sec et de l'hydrate de sesquioxyde de chrome que l'on porte progressivement jusqu'à la température de 440° , on voit d'abord de la vapeur d'eau se dégager, puis, lorsque la température est voisine de 440° , d'abondantes vapeurs rouges apparaissent et viennent se condenser en un liquide ayant l'odeur caractéristique de l'acide chlorochromique.

Ce liquide se décompose au contact de l'eau en donnant une solution rouge, qui, traitée par le sous-acétate de plomb, donne un précipité de jaune de chrome, par l'eau de baryte un précipité jaune clair, par l'alcool à l'ébullition une solution verte laissant précipiter par les alcalis ou le sulfhydrate d'ammoniaque de l'hydrate de sesquioxyde de chrome. Enfin, agité avec de l'éther et de l'eau oxygénée, ce liquide fournit la coloration caractéristique de l'acide perchromique. On obtient donc bien, dans ces conditions, des vapeurs d'acide chlorochromique.

Voyons maintenant comment peut s'expliquer cette réaction. Si nous faisons passer à 440° un courant de chlore parfaitement sec sur du sesquioxyde de chrome anhydre, mais non calciné, l'oxyde est attaqué; mais on n'obtient plus d'acide chlorochromique. Le sesquioxyde est partiellement transformé en sesquichlorure de chrome. La transformation n'est complète que si

l'on enlève par des lavages à l'eau additionnée de protochlorure le sesquichlorure qui s'est formé et qui, en recouvrant l'oxyde, rend beaucoup plus lente une attaque ultérieure.

Si, au lieu d'employer du chlore sec, on fait agir à 440° un courant de chlore saturé de vapeur d'eau à une température de 8° ou 10°, les vapeurs d'acide chlorochromique se produisent avec abondance. Une assez grande quantité de chrome est ainsi entraînée à l'état de combinaison volatile. La poudre marron résidu de cette opération, lavée, séchée avec soin et placée dans les mêmes conditions, fournit de nouveau de l'acide chlorochromique. En faisant barboter le chlore dans de l'eau portée à la température de 20°, on n'obtient qu'une très petite quantité d'oxychlorure volatil, bien que le sesquioxyde soit encore attaqué.

Lorsque l'on fait agir ce même courant de chlore saturé d'eau à 10° sur du sesquichlorure de chrome maintenu à 440°, il se forme encore de l'acide chlorochromique. Au contraire, un gaz inerte comme l'acide carbonique saturé de vapeur d'eau à 10°, passant sur du sesquichlorure de chrome à 440°, ne produit pas de vapeurs rouges.

Enfin, si l'on analyse l'hydrate de sesquioxyde de chrome obtenu précédemment et desséché à 440°, on remarque que l'oxyde ainsi préparé n'est pas anhydre et qu'il renferme encore de 5 à 10 % d'eau.

Ces différentes réactions expliquent facilement l'expérience qui nous a servi de point de départ.

Sous l'action du chlore sec, le sesquioxyde de chrome anhydre qui n'a pas subi le phénomène d'incandescence, qui le rend difficilement attaquant par les acides, se transforme en sesquichlorure de chrome; mais, s'il se trouve alors à 440°, soit dans le courant de chlore, soit dans l'oxyde, une certaine quantité d'eau, cette eau sera décomposée, et il se produira de l'acide chlorhydrique et de l'acide chlorochromique (1).

L'oxygène nécessaire à la formation de l'acide chlorochromique provient de la décomposition de la vapeur d'eau par le chlore à 440°. Chaque fois qu'à cette température l'oxygène et le sesquichlorure de chrome se trouveront en présence, l'acide chloro-

(1) La vapeur d'eau ne devra se trouver qu'en petite quantité en présence du sesquioxyde de chrome et de l'acide chlorochromique, un excès de cette vapeur détruisant l'oxychlorure formé.

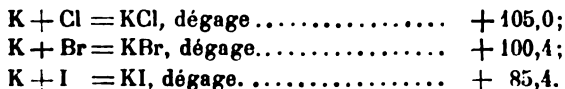
chromique tendra à se former. On obtient, en effet, des vapeurs rouges en faisant passer, à la température d'ébullition du soufre, un courant d'oxygène sec sur du sesquichlorure de chrome.

Si l'on arrête l'action du chlore humide sur le sesquioxyde de chrome non calciné au moment où se dégagent d'abondantes vapeurs rouges, et que l'on ait soin de chasser l'excès de chlore par un courant longtemps maintenu d'acide carbonique pur et sec, on obtient, en place du sesquioxyde, une poudre brune dont la composition se rapproche des oxychlorures de Moberg. Ce corps est un produit intermédiaire moins oxydé que l'acide chlorochromique et décomposable par l'eau.

En résumé, les différences que présentent les deux sesquioxides de chrome à 440° en présence de l'hydrogène sulfuré, en présence du chlore et de l'oxygène, sont plus accusées que celles présentées par les différentes variétés allotropiques de protoxyde, d'oxyde magnétique et de sesquioxyde de fer. Le sesquioxyde de chrome sera donc pour nous le type de ces oxydes dont le changement de propriétés coïncide avec un dégagement de chaleur.

Sur les déplacements réciproques des éléments halogènes :
par M. BERTHELOT.

1. On sait comment le chlore déplace l'iode et le brome ; comment le brome déplace l'iode dans les combinaisons métalliques : tous ces déplacements sont conformes à la théorie thermique. En effet, les corps halogènes étant supposés gazeux, et les composés purs et solides :



2. Les déplacements inverses ne sauraient être exécutables dans les mêmes conditions. Cependant ils pourraient le devenir dans des conditions spéciales : soit à cause de la dissociation des composés primitifs, soit même dans les conditions où ces composés sont stables, et par suite de la formation des composés secondaires, tels que le chlorure et le bromure d'iode ; tels encore que les composés formés en proportions multiples : par exemple, le triiodure ou le tribromure de potassium ; ou bien encore les

deux chlorures de fer, les deux chlorures de mercure, de cuivre, etc. Ajoutons, d'ailleurs, que dans les cas où les composés formés par les corps halogènes sont dissociés, on conçoit la possibilité de transformations complètes, suivant deux sens opposés, toutes les fois que les produits sont éliminables.

De telles transformations sont possibles, en effet, en raison de la dissociation des composés secondaires, d'après un mécanisme thermique très digne d'intérêt, que j'ai mis en évidence par l'étude des déplacements inverses de l'oxygène et du chlore, unis à certains métaux, tels que l'arsenic, comme aussi par l'étude des déplacements inverses de l'oxygène et de l'iode unis au potassium. Il faut et il suffit pour cela que la formation des composés secondaires dégage une quantité de chaleur, supérieure à la chaleur absorbée par la substitution directe dans les composés du premier ordre. Observons, en outre, que de tels composés ne sauraient intervenir, que s'ils existent par eux-mêmes à la température des réactions, et dans la proportion où ils existent, c'est-à-dire jusqu'à la limite définie par leur coefficient propre de dissociation. La chose paraît avoir lieu réellement pour certains métaux, tels que le mercure, dans des conditions analogues à celles où l'on observe les substitutions inverses du chlore et de l'oxygène vis-à-vis de l'arsenic (oxychlorures et composés en proportions multiples, mais dissociés) (1).

3. D'après M. Potililtzine, le déplacement inverse et limité du chlore par le brome, vers le rouge sombre, serait même un fait général. Mais je pense que les faits observés par ce savant résultent de quelque réaction étrangère, dans laquelle interviennent d'autres éléments et des composés d'un autre ordre. Entrons dans les détails.

En fait, il est facile de vérifier que le bromure de potassium, chauffé dans un tube avec de l'iode, presque jusqu'au ramollissement du verre, retient, après refroidissement quelque dose d'iode : en partie fixé par simple addition sur le sel, en partie substitué au brome.

De même le chlorure de potassium, chauffé avec le brome, en retient quelque trace, quoique d'une façon plus équivoque.

(1) Les sels doubles et les composés chlorobromés, ou analogues, peuvent aussi entrer en compte; surtout dans les substitutions des composés hydrocarbonés.

Mais ces substitutions ne paraissent pas dues à la réaction pure et simple du brome sur le chlorure de potassium, ou de l'iode sur le bromure ; car elles n'ont plus lieu dès que l'on fait certaines réactions secondaires, attribuables à l'oxygène de l'air (formation d'iodate), à l'humidité et aux matériaux alcalins (formation directe d'iodure ou de bromure), ou acides du verre.

6. Voici, en effet, des expériences numériques qui démontrent l'absence complète de substitution dans des conditions plus nettes, c'est-à-dire au sein d'une atmosphère d'azote pur et sec, et avec des sels secs, contenus dans une nacelle de porcelaine et chauffés jusque vers 400 à 500°.

I. $\text{KCl} = 0^{\text{r}},911$, chauffé pendant un quart d'heure dans un courant lent de vapeur de brome, pesait après : 0,911.

II. $\text{KCl} = 0^{\text{r}},684$, placé avec du brome sec dans un tube de verre scellé et rempli d'azote, puis chauffé pendant trois heures ; on a ouvert le tube et chassé l'excès de brome, en chauffant doucement le sel dans un courant d'azote sec, puis on a changé le sel en chlorure d'argent : le poids de ce composé équivalait à 0,682 de chlorure de potassium. S'il y avait eu substitution, le poids du chlorobromure d'argent aurait fourni un excès.

Comme contre-épreuve : 1,215 de ce chlorure d'argent ont été chauffés vers le rouge sombre, dans un courant de chlore sec : on a retrouvé 1,213.

Ainsi le brome ne remplace pas le chlore du chlorure de potassium dans ces conditions.

L'iode ne remplace pas davantage le brome dans le bromure de potassium.

III. $\text{KBr} = 1,272$, chauffé pendant un quart d'heure dans un courant lent de vapeur d'iode pur, pesait après : 1,272. La matière changée en bromure d'argent a fourni un poids équivalent à 1,271.

IV. $\text{KBr} = 1,212$, a été placée avec de l'iode dans un tube scellé et rempli d'azote, puis chauffé pendant trois heures. On a retrouvé un poids de bromure d'argent équivalent à 1,213.

7. Je conclus de ces observations que :

1° La substitution inverse du brome au chlore et de l'iode au brome serait possible *a priori*, dans tels cas où la chaleur dégagée par la formation des composés secondaires surpasserait la chaleur absorbée par la substitution directe ; elle aurait lieu alors suivant des rapports réglés par le degré de dissociation des composés secondaires.

2° Cette substitution deviendrait également possible, si l'on élevait la température jusqu'au degré où les chlorures, bromures, iodures métalliques sont dissociés, parce qu'alors l'élément halogène mis en opposition agirait en réalité sur une portion de métal libre : l'élément antagoniste étant supposé entraîné à mesure, ne serait plus présent au moment du refroidissement pour reproduire sa combinaison primitive.

3° Cette substitution n'a pas lieu en fait : ni entre le chlorure de potassium et le brome, ni entre le bromure de potassium et l'iode, chauffés vers 400°; du moins lorsqu'on évite les influences accessoires de l'air, de l'humidité et des matériaux du verre.

Sur le protochlorure de cuivre ; par M. BERTHELOT.

I. *Chaleur de dissolution.* — 1. Je prends 400 à 500^{cc} d'acide chlorhydrique concentré, dont la densité, le titre et la chaleur spécifique sont connus, j'y dissous environ 15 grammes de chlorure cuivreux sec et pur à 14°.

$\text{Cu}^2\text{Cl}(98^{\text{gr}},9)$ dissous dans 22 ($\text{HCl} + 5\text{H}^2\text{O}^2$), absorbe.... — 0^{cal},41

$\text{Cu}^2\text{Cl}(98^{\text{gr}},9)$ dissous dans 22 ($\text{HCl} + 5,5\text{H}^2\text{O}^2$), absorbe.... — 0^{cal},67

$\text{Cu}^2\text{Cl}(98^{\text{gr}},9)$ dissous dans 22 ($\text{HCl} + 12\text{H}^2\text{O}^2$), absorbe.... — 1^{cal},87

Sensiblement mêmes nombres si l'on double le poids du sel.

2. La variation rapide de la chaleur de dissolution que ces chiffres manifestent m'ayant frappé, j'ai cru devoir la poursuivre jusqu'aux liqueurs étendues au degré où le sel commence à se précipiter. J'ai trouvé

Cu^2Cl dissous dans 22 ($\text{HCl} + 66,4\text{H}^2\text{O}^2$).... — 4^{cal},75.

Cette liqueur n'est pas stable ; elle commence à déposer presque aussitôt du chlorure cuivreux cristallisé, dont la proportion augmente peu à peu. Avec une dilution double ($\text{HCl} + 128\text{H}^2\text{O}^2$), j'ai trouvé — 4,26 ; mais ce nombre est trop faible, le sel étant précipité dès le début. Le nombre — 4,75 lui-même est une limite inférieure.

3. Ainsi le chlorure cuivreux, en se dissolvant dans l'acide chlorhydrique aqueux, absorbe d'autant plus de chaleur que l'acide est plus étendu : la variation s'étend de — 0,4 à — 4,75.

Ces variations tiennent à la formation des composés définis que l'acide chlorhydrique, l'eau et le chlorure cuivreux forment

deux à deux, et dont la nature varie suivant les proportions relatives. Elles montrent combien il serait incorrect d'admettre pour les précipités et les corps normalement insolubles, ou presque insolubles, une chaleur de dissolution définie et constante, sans tenir compte des réactions chimiques, souvent multiples, qui s'exercent pendant la dissolution.

II. *Solubilité du chlorure cuivreux dans le chlorure cuivrique.* — Non seulement le chlorure cuivreux se dissout dans l'acide chlorhydrique, mais il se comporte d'une manière analogue avec les solutions de chlorure cuivrique, même étendues. Une solution, renfermant par litre un demi et même un quart d'équivalent de chlorure cuivrique, dissout ainsi plusieurs grammes de chlorure cuivreux. La solution devient verte. Si on la filtre, elle se trouble presque aussitôt, en laissant déposer un oxychlorure insoluble, probablement identique avec l'atakamite. Cet oxychlorure offre l'apparence d'une poudre blanchâtre dans la liqueur ; mais cette teinte tient à la coloration propre du milieu. Une fois isolé, le précipité est verdâtre. Il ne renferme pas de composé cuivreux.

III. *Chaleur de formation du chlorure cuivreux.* — J'ai mesuré cette chaleur de formation par deux procédés distincts, savoir :

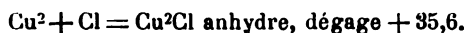
1° En le changeant en bichlorure de cuivre au moyen d'un mélange d'acide chlorhydrique et de bioxyde de baryum.

On déduit de là



2° En faisant la même transformation au moyen d'un mélange d'eau oxygénée et d'acide chlorhydrique ; ce qui a fourni pour la même réaction + 27,0, valeur identique.

Je déduis de là

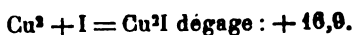


M. Thomsen avait donné + 32,9 ; mais il avait opéré au moyen du permanganate de potasse, composé qui dégage des quantités de chaleur variables dans les chlorurations, suivant les conditions du milieu, et il n'avait pas assuré suffisamment l'identité des systèmes initial et final comparés dans ses calculs.

IV. *Chaleur de formation de l'iodure cuivreux.* — J'ai mesuré la chaleur dégagée par la réaction de l'iodure de potassium sur

le sulfate de cuivre d'une part, sur le chlorure de cuivre, avec addition d'acide sulfureux.

Je déduis des nombres obtenus

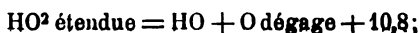


M. Thomsen a donné + 16,2, nombre que l'emploi des mêmes données que moi ramène à + 16,5. Il y a donc concordance entre nos résultats.

Cette expérience exige l'emploi de l'acide sulfureux. Si l'on se borne à précipiter l'iodure de potassium par le sel de cuivre, le précipité constitue un composé spécial, distinct de l'iodure cuivreux, et formé avec un dégagement de chaleur moindre de 3 à 4 calories. C'est seulement après une action réductrice que l'iodure cuivreux subsiste pur. Ce résultat s'accorde d'ailleurs avec les observations antérieures des chimistes.

Sur la stabilité de l'eau oxygénée; par M. BERTHELOT.

1. On sait que l'eau oxygénée se décompose d'elle-même, avec formation d'eau et d'oxygène : décomposition spontanée qui s'explique par ce que l'eau oxygénée dégage de la chaleur en se décomposant :



c'est-à-dire que sa décomposition n'exige point le concours d'une énergie étrangère. J'ai fait quelques observations sur la marche de cette décomposition, qui me paraît donner lieu à des remarques d'un intérêt général.

2. Une liqueur renfermant 3,85 d'oxygène au litre, c'est-à-dire 8,18 d'eau oxygénée, et contenant 0^{re}, 15 d'acide sulfurique (SO^4H), a été abandonnée dans un flacon, à une température comprise entre 10° et 15°.

La décomposition s'est faite d'abord proportionnellement au temps, d'après la formule $y = -0,094 t + 3,85$, laquelle représente les observations du premier mois, aussi fidèlement du moins qu'on pouvait l'espérer, étant données les variations de la température ambiante. Mais, à partir de ce terme, la réaction s'est ralentie de plus en plus, son accomplissement ne devant pas être terminé même au bout de deux années, ainsi qu'il résulte de mes observations sur d'autres échantillons, préparés en décembre 1877,

et qui renferment encore de l'eau oxygénée. Cependant, au bout d'un temps plus long encore, toute l'eau oxygénée finit par disparaître, comme le prouve l'examen d'échantillons plus anciens.

3. Les solutions rendues acides par l'acide chlorhydrique paraissent se décomposer plus lentement, la présence des substances étrangères ayant une grande influence sur la vitesse de décomposition.

La stabilité de l'eau oxygénée ne dépend pas de son titre acide, mais de l'absence de toute trace de base ou d'alcali libre. Tandis que la moindre trace d'oxyde précipité ou d'alcali soluble, préexistant ou formé aux dépens du verre, en détermine la décomposition rapide, celle-ci ne semble guère modifiée par la présence d'une dose plus ou moins notable d'un même acide. La nature spéciale de l'acide paraît avoir plus d'influence.

Ce même ralentissement avec la dilution peut être manifesté en étendant d'eau une solution donnée d'eau oxygénée. Ainsi une liqueur renfermant 2,10 d'oxygène disponible a été étendue avec 20^{ml} d'eau, c'est-à-dire réduite au titre de 0,100 par litre. Au bout de trente-six jours, la liqueur concentrée était tombée à 0,400, tandis que la liqueur diluée n'avait pas varié sensiblement. Au bout de soixante-neuf jours, la liqueur concentrée était réduite à 0,172, la liqueur diluée à 0,088 seulement.

4. La décomposition de l'eau oxygénée pure ou très concentrée est au contraire beaucoup plus rapide que ne l'indiquerait une simple proportionnalité avec le temps de la conservation. Pendant une certaine période, il y a proportionnalité, c'est-à-dire que la courbe figurative du phénomène se confond avec sa tangente; puis la réaction se ralentit, en suivant une marche asymptotique. Ces relations se retrouvent dans l'étude de l'ozone. Par exemple, un gaz sec, renfermant 53 milligrammes d'ozone au litre a perdu 24 milligrammes en vingt-quatre heures. Une fois réduit à 22 milligrammes, il s'est transformé proportionnellement au temps pendant deux semaines, ce qui l'a réduit à 4 milligrammes; puis l'action s'est ralentie de plus en plus. Après deux mois, tout l'ozone avait disparu.

Il est probable que ce sont là des relations générales pour toute décomposition exothermique, lentement effectuée dans un milieu homogène.

5. Quelques mots en terminant sur la stabilité que certains composés acquièrent sous l'influence de la dilution. Cette stabilité

peut être absolue, comme il arrive pour les hydrates acides, basiques ou salins, dont la formation intégrale exige la présence d'une quantité d'eau suffisante (1). Il en est de même des éthers, que l'eau tend à décomposer, mais dont le dédoublement se trouve arrêté à une limite moins avancée, en présence d'un excès d'alcool ou de l'acide entrant dans leur composition (2). Pour d'autres composés, la décomposition, n'étant limitée par aucune influence contraire, se trouve cependant ralentie par suite de la raréfaction de la matière qui se décompose ; le dissolvant agit ici sur le corps dissous comme la diminution de pression sur les composés gazeux (3). J'ai développé ailleurs cette théorie, dont l'histoire de l'eau oxygénée fournit une nouvelle application.

**Influence du glucose sur le dosage de l'urée dans l'urine ;
par M. JAY.**

Je n'avais étudié dans ma note insérée dans le présent *Recueil* (t. 33, p. 105) que l'influence du sucre de canne sur le dosage de l'urée ; mais depuis, M. Méhu publia ses essais et contredit l'opinion que j'avais formulée sur le glucose commercial : « qu'il n'était pas suffisamment pur, » en disant que la faible proportion de matières azotées qu'il renferme ne donne qu'une très petite quantité d'azote, tout à fait négligeable dans un essai d'urée.

Le glucose commercial (sirop de cristal ou glucose massé blanc) traité par l'hypobromite de soude dégage un faible volume de gaz, il est vrai, mais ce faible volume croît avec la proportion de glucose employée et, s'il n'influe, pour ainsi dire pas, sur le résultat final quand on obtient un volume assez grand d'azote, il n'en est pas de même si ce volume d'azote est très restreint, comme, par exemple, dans l'appareil Yvon.

En outre, si à une même proportion d'urée, l'on ajoute un volume croissant d'une solution de glucose, on obtient un volume toujours croissant de gaz, pouvant, comme le montrent les nombres suivants, dépasser la quantité théorique fournie par l'urée.

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. 2, p. 149 à 153.

(2) J'ai établi, par de nombreuses expériences, de 1854 à 1862, cette influence des proportions relatives et spécialement celle d'un excès de l'un ou de l'autre des composants sur la limite d'équilibre des systèmes. (Voir le même ouvrage, t. 2, p. 79 à 87.)

(3) *Essai de Mécanique chimique*, t. 2, p. 62.

3 ^e urée dégageant.....	23 ^{cc} ,8	azote
+ 5 ^{cc} glucose à 60 % dégageant.....	25 ^{cc} ,4	gaz
+ 10 ^{cc} —	26 ^{cc} ,1	—
+ 20 ^{cc} —	26 ^{cc} ,7	—

La théorie indiquait 26^{cc},35.

Si, au lieu d'opérer sur de l'urée, l'on agit sur de l'urine, le volume gazeux croît également, mais n'atteint pas les 37/37 dans les conditions où ont été faites les expériences précédentes.

C'est ainsi que :

3 ^e ,5 urine donnant.....	23 ^{cc} ,85	azote.
+ 5 ^{cc} glucose à 60 % ne dégage que ...	30 ^{cc} ,00	gaz
+ 10 ^{cc} —	30 ^{cc} ,20	—
+ 20 ^{cc} —	30 ^{cc} ,70	—

les 37/37 correspondant à 31^{cc},93.

Ceci est un fait que je n'explique point encore. Quoi qu'il en soit, il n'est point admissible que la prétendue augmentation théorique du volume d'azote fourni par les urines diabétiques, dont la richesse en glucose ne dépasse pas 150 grammes par litre, puisse être attribuée en entier à cette dernière substance.

M. Fauconnier a reconnu que, dans le dosage de l'urée à l'aide du glucose, ce dernier réduisait l'azote nitrique naissant et le transformait en azote gazeux. Mais le glucose n'agit pas seulement sur cet acide; il est attaqué, de même que le sucre de canne et avec une très grande rapidité, par l'hypobromite de soude; car une solution de glucose préparée à 60 % et mélangée à de l'hypobromite s'échauffe, se décolore, dégage un peu de gaz et n'a plus aucune action sur de l'urée. Il en est de même du sucre de canne, mais les effets sont plus lents à se produire; il faut 1 minute $\frac{1}{2}$ pour annihiler l'action de 35^{cc} d'hypobromite par 20^{cc} de solution glucosique; il faut 5 minutes pour produire ce résultat avec la même proportion de sucre.

L'idée d'ajouter aux urines non diabétiques du sucre ou du glucose dans le but de dégager tout l'azote de l'urée, doit donc être rejetée, puisque d'après les nombres que j'ai donnés plus haut, les résultats varient avec les quantités de ces sucres, et qu'ils ne s'approchent de la théorie que si l'on ajoute des proportions par trop considérables.

Remarques sur les saccharoses ; par M. BERTHELOT.

M. Peligot a découvert, dans la réaction de la chaux sur le glucose, la saccharine, substance cristallisée dont les réactions générales et la forme cristalline présentent avec celles du tréhalose des ressemblances dignes d'être signalées.

Non seulement les deux principes cristallisent dans le système du prisme rhomboïdal droit, mais l'angle fondamental de la saccharine, $mm = 111^{\circ},16$ mesuré par M. Des Cloizeaux, est le même que l'angle fondamental du tréhalose, $MM = 111^{\circ},31$, d'après mes anciennes mesures. Le rapport même des axes correspondants est très sensiblement 7 : 4. Le tréhalose est d'ailleurs hydraté et la saccharine anhydre. Ces rapprochements traduisent-ils réellement l'analogie de fonction chimique des deux matières sucrées, conformément aux anciennes idées de Laurent sur l'hémimorphisme ? ou bien résultent-ils de quelque limite théorique dans le nombre des formes cristallines possibles ? ou bien sont-ils purement fortuits ? C'est ce que je ne prétends pas décider.

Le tréhalose se rapproche encore de la saccharine parce qu'il est plus stable que les autres saccharoses. Il résiste à une température de 200° , et l'acide sulfurique étendu ne le change en glucose, même à 100° , qu'au bout de plusieurs heures. Cependant il n'atteint pas la stabilité de la saccharine, qui est volatile et résiste à l'acide concentré (Peligot).

Ces degrés inégaux de résistance des saccharoses à l'action modificatrice de l'acide sulfurique méritent d'être rappelés. En effet, si le sucre de canne et le mélitose sont modifiés presque instantanément à chaud par cet acide, il n'en est de même ni du méléxitose, ni du tréhalose, ni du sucre de lait. La résistance du sucre de lait, en particulier, n'a peut-être pas été suffisamment appréciée par M. Demole, dans les expériences que ce savant a récemment publiées sur la régénération de cette substance au moyen des produits de sa modification par les acides. Il eût fallu, je crois, établir d'une façon certaine que la modification était totale, et que le sucre de lait, retrouvé à la fin, ne préexistait pas dans le sirop, matière première des essais. Voici vingt ans que la théorie des saccharoses, présentée pour la première fois, ainsi que le nom lui-même, dans ma *Chimie organique fondée sur la synthèse* (1), et acceptée aujourd'hui de la plupart

(1) Voir aussi mes *Leçons sur les principes sucrés*, professées devant la

des chimistes, a prévu la synthèse de cette classe de composés, et qu'elle en a formulé le principe. Mais la probabilité de cette synthèse ne doit ni effacer le mérite de celui qui réussira à la démontrer, ni faire négliger les difficultés de la démonstration : difficultés inhérentes à toutes les recherches synthétiques qui prennent comme point de départ le produit de la métamorphose de la substance même que l'on cherche à former.

Sur un principe retiré du *thalictrum macrocarpum* ;
par MM. H. HANRIOT et E. DOASSANS.

Nous avons annoncé, au mois de novembre dernier (t. 33, p. 610), avoir retiré du *thalictrum macrocarpum* une substance jaune, cristallisée, pour laquelle nous avons proposé le nom de thalictrine. Des recherches ultérieures nous ont montré que le nom de thalictrine existait déjà dans la science; aussi décrirons-nous ce corps sous le nom de *macrocarpine*.

On obtient la macrocarpine en épuisant par l'alcool froid les racines du *thalictrum macrocarpum* préalablement desséchées et pulvérisées. La solution alcoolique est distillée dans le vide. Lorsque tout l'alcool a disparu, on obtient une masse vitreuse jaune, boursouflée, où l'on aperçoit déjà à l'œil nu des cristaux. Cette masse est dissoute dans une petite quantité d'alcool et précipitée par l'eau distillée. Les cristaux se précipitent et sont filtrés à la trompe et purifiés par cristallisations successives dans l'eau et l'alcool.

Pour obtenir un rendement convenable en macrocarpine, il faut éviter avec soin toute élévation notable de température; ainsi, si l'on distille l'alcool à la pression ordinaire, on n'obtient qu'une masse amorphe. Il en est de même si l'on épuise les racines par l'eau; cependant l'eau additionnée d'une certaine quantité d'acides sulfurique ou chlorhydrique, a permis d'extraire une petite quantité de ce composé; mais les rendements ont toujours été plus faibles qu'avec l'alcool froid.

On est quelquefois gêné, dans la purification de la macrocarpine, par une résine noire dont il est souvent difficile de se dé-

barrasser. On y arrive en épuisant la macrocarpine par l'éther dans lequel elle est insoluble, tandis que la résine s'y dissout abondamment.

La macrocarpine est une substance jaune, cristallisée en longues aiguilles, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. La solubilité dans l'eau et dans l'alcool augmente notablement avec la température; il en est de même pour l'alcool amylique qui paraît être son meilleur dissolvant; avec ce dernier corps, il ne faut pas pousser la température jusqu'à l'ébullition, la macrocarpine s'altérant à cette température. La macrocarpine est inactive sur la lumière polarisée.

Vers 90° à 100°, la macrocarpine prend une teinte plus foncée, et vers 150°, elle est noirâtre. A 200°, elle se décompose en se boursoufflant.

La macrocarpine est un corps parfaitement neutre, précipité de ses solutions par la plupart des acides; elle est très stable en présence des acides; ainsi une solution de macrocarpine se décompose lentement à l'ébullition; cette décomposition n'a pas lieu si l'on acidule la liqueur.

L'ammoniaque dissout facilement la macrocarpine : la solution est jaune clair, ainsi que les solutions aqueuses.

La potasse la transforme rapidement en une masse résineuse noire, insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans l'alcool.

Elle ne précipite pas par le sous-acétate de plomb.'

La teinture d'iode, le nitrate d'argent donnent des précipités dans les solutions de macrocarpine, mais ces précipités se redissolvent dans l'eau et sont formés de macrocarpine pure.

La liqueur de Fehling ne précipite pas cette substance, mais devient verte par addition de la teinte jaune à la teinte bleue de cette solution.

La macrocarpine brûle sans résidu sur la lame de platine. Elle n'est pas azotée. Sa composition est donnée par les analyses suivantes :

	I.	II.
C.....	58,15	58,36
H	5,87	5,48
O (par différence).....	35,98	36,16

N'ayant pu, à cause de la petite quantité de substance que nous avons eue entre les mains, obtenir de produits de dédou-

blement, nous préférons attendre avant de lui assigner une formule.

Sur la thalictrine ; par M. E. DOASSANS.

La macrocarpine que j'avais obtenue pour la première fois présentait des propriétés toxiques qui ne se sont pas rencontrées dans la même substance convenablement purifiée. Pour extraire la substance active, j'ai traité la macrocarpine par l'éther dans lequel elle est insoluble. L'évaporation de l'éther laissa un résidu cristallisé auquel j'ai donné le nom de thalictrine. L'action de l'acide nitrique sur ce composé m'a fourni des cristaux d'azotate de thalictrine.

La thalictrine est une substance incolore se présentant en cristaux rayonnés insolubles dans l'eau à froid ou à chaud, solubles dans l'éther, l'alcool et le chloroforme.

Elle précipite par les réactifs ordinaires des alcaloïdes et donne des sels bien définis.

C'est, du reste, la partie active du *thalictrum macrocarpum*, ainsi que je l'ai développé dans une note présentée à la Société de biologie, le 20 mars dernier. Ses effets se rapprochent de ceux de l'aconitine, sans en avoir les propriétés foudroyantes.

Société chimique russe. — Séance du 4/16 octobre 1879. — Correspondance de M. A. KRAKAU.

M. POTILITZINE a étudié l'action de l'hydrogène sec sur les sels haloïdes anhydres. Les chlorures et les bromures de plomb et de cadmium sont facilement réduits lorsqu'on les chauffe dans un courant d'hydrogène. Le déplacement des métaux commence à une température inférieure au point de fusion de leurs sels ; si le sel est fondu, la réaction devient très vive, et l'on voit se dégager des torrents d'hydracides. Le déplacement du cadmium de son bromure s'effectue avec une énergie particulière, et cette expérience, facile à réaliser dans un cours, est particulièrement propre à fournir la preuve que l'hydrogène peut se substituer aux métaux. Il suffit de chauffer, dans un courant d'hydrogène, le bromure de cadmium placé dans un tube à boule ou dans une nacelle de porcelaine, pour obtenir un dépôt brillant de cadmium métallique sur les parois du tube. Les résultats de ces expériences et de celles qui sont relatives aux déplacements récipro-

ques de l'oxygène et de l'élément halogène dans les chlorures métalliques, ne sont pas prévus par la théorie des affinités électives dont le travail est mesuré par la grandeur relative des chaleurs de combinaison. En effet, comme le reconnaît M. Berthelot, le meilleur critérium de cette théorie est fourni par les réactions qui ont lieu en l'absence de l'eau et entre des matières présentant le même état physique ; or, l'expérience montre que ce sont précisément les réactions de cette nature qui ne vérifient point cette théorie. Enfin, pour compléter ses précédentes recherches sur les déplacements des éléments halogènes par l'oxygène, l'auteur signale le fait que l'oxygène déplace assez facilement le chlore dans le chlorure de lithium, à la température de fusion de ce sel.

M. LATCHINOFF fait connaître les principales propriétés physiques de l'acide choléocamphorique.

M. TH. WILM annonce qu'en réduisant le dichromate de potassium ou l'alun de chrome, par l'alcool et l'acide chlorhydrique, et en précipitant le chrome par l'ammoniaque, on obtient un poids d'oxyde de chrome supérieur à celui qu'exige la théorie. L'auteur attribue cette augmentation de poids à une oxydation de l'oxyde chromique pendant la calcination et à sa transformation partielle en acide chromique : en effet, en lavant à l'eau bouillante l'oxyde ainsi calciné, on obtient un liquide jaunâtre qui précipite abondamment par l'acétate de plomb et l'acide acétique.

Une communication de M. W. ALEXEJEFF traite des phénomènes calorifiques qui accompagnent la dissolution des alcools saturés dans l'eau, et celle de l'eau dans ces mêmes alcools. La dissolution des alcools butylique ou amylique de fermentation dans l'eau, donne lieu à une élévation de température ; par contre, il y a refroidissement quand on opère la dissolution inverse. Lorsqu'en ajoute de l'eau (par portions successives de 5^{cc}) à 50^{cc} d'alcool propylique, il se produit d'abord un abaissement de température, tandis que l'addition des portions suivantes donne lieu à un dégagement de chaleur. En ajoutant au contraire l'alcool propylique à l'eau, il y a toujours élévation de température.

L'auteur a également vérifié l'observation de MM. Bussy et Buignet (*voir t. 8, p. 160*) en vertu de laquelle il se produit une absorption de chaleur, lorsqu'à un mélange d'alcool amylique et d'eau, dans les proportions correspondant à l'hydrate, on vient à ajouter un excès du même alcool. Tous ces faits permettent de

conclure qu'il existe, pour les alcools saturés, des hydrates dont la stabilité diminue à mesure que le nombre des atomes de carbone de la molécule, va en augmentant.

M. N. MENCHOUTKINE a étudié l'influence de l'isomérisie des acides monobasiques saturés sur la formation de leurs éthers composés. Nous nous bornerons à indiquer les principaux résultats obtenus par l'auteur.

L'isomérisie des acides monobasiques saturés correspond à celle des alcools primaires qui engendrent ces acides par oxydation. De même que les alcools primaires, les acides monobasiques présentent des limites élevées ; toutefois, leur isomérisie exerce une influence sensible sur la vitesse de l'éthérification. Les chiffres que nous indiquons sont des moyennes qui correspondent à la formation des éthers isobutyliques, à la température de 155°.

Acides primaires. — Ces acides se distinguent par la grande rapidité de leur éthérification. Le tableau suivant donne les limites, ainsi que les vitesses initiales (vitesses à la fin de la première heure) de l'éthérification des acides primaires de structure normale, à la température de 155°.

	Vitesses initiales.	Limites.
Acide formique.....	61,69	64,23 (1)
— acétique	44,36	67,38
— propionique.....	41,18	68,70
— butyrique normal.....	33,25	69,52
— caproïque normal.....	33,08	69,81
— caprylique normal.....	30,88	70,87

Les vitesses initiales sont maximum pour les acides monobasiques saturés. L'influence du poids moléculaire se fait nettement sentir, car, à mesure qu'il augmente, les limites s'élèvent et les vitesses initiales vont en décroissant.

Acides secondaires. — Ces acides fournissent des chiffres intermédiaires entre ceux des acides primaires et des acides tertiaires.

	Vitesses initiales.	Limites.
Acide isobutyrique.....	29,09	69,51
— méthyléthylacétique.....	21,50	73,79

(1) Dans ce cas particulier, la température n'a été portée qu'à 160°, puisque l'acide se décompose à 155°.

Acides tertiaires. — Ces acides s'éthérifient très lentement, mais malgré cela, les limites sont un peu plus élevées que pour les acides primaires renfermant le même nombre d'atomes de carbone.

	Vitesses initiales.	Limites.
Acide triméthylacétique.....	8,28	72,65
— diméthyléthylacétique....	3,45	74,15

MM. BEILSTEIN et KOURRATOFF présentent un *mémoire sur les chloralines et les chloranilines nitrées*.

M. MALTCHESKI présente un *travail sur la dithionate d'aniline*.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Action de l'anhydride carbonique sur la chaux anhydre ;
par **MM. C. BIRNBAUM et M. MAHN** (1).

On sait que la chaux anhydre n'absorbe pas l'acide carbonique à la température ordinaire, mais seulement à une température élevée, supérieure à 360° (Schulatschenko). D'après M. A. Vogel, la chaux, chauffée sur une lampe à alcool, absorbe 1/2 équivalent de CO². M. Debray a reconnu que la chaux ne commence à absorber CO² qu'au rouge sombre. D'autre part, la tension de dissociation du carbonate de calcium est insensible à 440°, d'après M. Debray, et commencerait vers 400°, d'après Erdmann et Marchand. En résumé, la combinaison de CaO avec CO² et la dissociation de CO²CaO se font sensiblement à la même température. C'est cette température précise que les auteurs ont cherché à établir.

Du gaz carbonique pur et sec fut dirigé sur de la chaux pure contenue dans un ballon ; l'excès de gaz s'échappait par un tube de dégagement plongeant fort peu dans du mercure, de manière à ne modifier que fort peu la pression. Jusqu'à 360° la chaux

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1547.

n'éprouve aucune augmentation de poids ; c'est seulement en la chauffant dans un bain de zinc fondu ($415^{\circ},3$ d'après Person) qu'on peut constater une augmentation. Pour éviter une surchauffe du bain de zinc, la température était réglée de manière à maintenir toujours à la surface un commencement de solidification. Voici les augmentations de poids observées après un certain nombre d'heures :

Après.	Augmentation pour 100.
5 heures	4,5
13 —	15,2
21 —	13,6
40 —	31,6
50 —	45,7
60 —	21,1

C'est donc la température de 415° qu'on peut regarder comme celle à laquelle s'établit l'absorption de CO^2 par CaO ; mais la quantité absorbée n'est pas constante ; le maximum observé est un peu plus de la moitié de celle qui est nécessaire pour produire le carbonate de calcium. Il est à remarquer que deux des observations ci-dessus accusent une perte sur l'augmentation précédente, ce qui prouve qu'il y a à cette température un commencement de dissociation.

D'autre part, du carbonate de calcium pur fut chauffé dans un courant d'air lent, au bain de zinc, et après 10 heures on constata une perte de poids de $1,41\%$, et cette perte n'augmenta pas en prolongeant l'expérience. La température du bain de zinc est donc suffisante pour produire un commencement de dissociation.

ED. W.

Sur un nouveau mode de formation de l'acide hypoazoteux et de l'hydroxylamine ; par M. W. ZORN (1).

La préparation de l'hypoazotite d'argent est beaucoup simplifiée et plus avantageuse lorsque, pour réduire l'azotite de potassium par l'amalgame de sodium, au lieu d'introduire celui-ci par petites portions dans la solution, on fait usage de l'appareil à trois boules de Kipp, pour la préparation de l'hydrogène. On introduit l'amalgame en gros fragments dans la boule du milieu, la solution

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1549.

d'azotite dans la boule inférieure, et l'on remplit à moitié la boule supérieure d'eau distillée. En permettant au gaz de la réaction de se dégager, on met l'azotite en contact avec l'amalgame et la réduction s'accomplit régulièrement. Il est bon de placer tout l'appareil dans un baquet d'eau froide. Néanmoins, la préparation de l'hypoazotite d'argent est encore très longue et l'on ne connaît pas, jusqu'à présent, avec certitude, d'autre mode de production de ces sels.

M. Thorpe et M. van der Plaats ont constaté qu'il ne se forme pas d'hypoazotite lorsqu'on électrolyse une solution d'azotite ou d'azotate alcalin ; l'auteur est arrivé au même résultat négatif en employant le platine comme électrodes. Mais il n'en est pas de même si l'on remplace le platine, au pôle négatif, par le mercure. Dans ce cas, il n'y a pas production d'ammoniaque, si ce n'est lorsque tout l'azotite a disparu. Si l'on neutralise la solution électrolysée par l'acide acétique, on obtient par l'addition d'azotite d'argent un abondant précipité d'hypoazotite d'argent. Mais il y a, en outre, réduction partielle d'argent avec dégagement de gaz, ce qui est dû à la présence de l'hydroxylamine dont il est facile de constater les autres caractères. La réduction du sel d'argent est surtout abondante lorsque l'électrolyse a été poussée jusqu'à la production d'ammoniaque.

Cette réaction fournit un très bon rendement en hypoazotite d'argent. Elle pourra sans doute être utilisée pour la préparation de l'hydroxylamine, car celle-ci se produit en si grande abondance qu'on est obligé, pour préparer l'hypoazotite d'argent, de l'éliminer par l'oxyde de mercure, sans quoi l'hypoazotite serait en partie détruit.

L'azotate de potassium donne, par l'électrolyse, les mêmes produits que l'azotite, seulement la réaction exige un temps plus long.

ED. W.

Étude thermochimique des sulfures alcalino-terreux ;

par M. P. SABATIER (1).

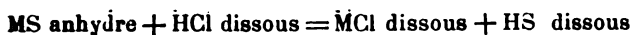
L'auteur a préparé les sulfures alcalino-terreux à l'état de pureté en faisant agir l'hydrogène sulfuré sec sur les carbonates purs chauffés au rouge. Le refroidissement de la masse s'effectue

(1) *Comptes rendus*, t. 88, p. 651.

tuait dans un courant d'hydrogène sec et la pesée du sulfure obtenu contrôlait immédiatement la valeur de l'expérience. Les sulfures ainsi produits sont d'une grande pureté et se dissolvent dans HCl sans donner de trouble sensible. Cette absence de polysulfures a permis de doser le soufre par la méthode sulphydrométrique basée sur l'emploi de l'iode. Le métal a été dosé en transformant un poids connu du sulfure en sulfate, calcinant et pesant.

On a mesuré la chaleur de dissolution de ces trois sulfures dans l'acide chlorhydrique étendu, les conditions étant telles que l'hydrogène sulfuré qui se produit reste entièrement dissous.

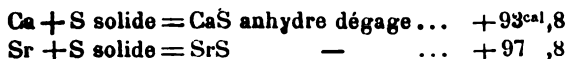
La réaction



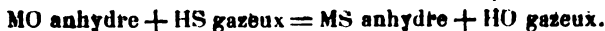
dégage :

Pour le sulfure de calcium.....	13 ^{cal} ,15
— de strontium.....	13 ,5
— de baryum.....	18 ,8

I. *Chaleur de formation des sulfures à partir des éléments.* — M. Thomsen ayant déterminé la chaleur de formation des chlorures de strontium et de calcium, à partir des éléments, on en conclut que :



II. *Chaleur de formation des sulfures, à partir de la base anhydre et de l'hydrogène sulfuré gazeux.* — La réaction :



dégage :

Pour la chaux.....	+ 6 ^{cal} ,8
— la strontiane.....	+ 10 ,8
— la baryte.....	+ 11 ,05

III. *Chaleur d'oxydation des sulfures.* — La réaction :



donne :

	Soufre solide.	Soufre gazeux.
Pour le sulfure de calcium	+ 20 ^{cal} ,0	+ 18 ^{cal} ,7
— de strontium	+ 16 ,8	+ 15 ,5
— de baryum	+ 15 ,75	+ 14 ,45

Lorsque l'oxydation est plus complète et qu'il y a formation de sulfate, la transformation



dégage :

Pour le sulfure de calcium	+ 113 ^{cal} ,5
— de strontium	+ 115 ,3
— de baryum	+ 118 ,25
	T. S.

Sur la purification du mercure ; par M. G.-W. BRÜHL et par M.-L. MEYER (1).

M. Brühl recommande, comme aussi efficace que rapide, le procédé de purification suivant. On secoue fortement le métal impur avec un volume égal d'une solution renfermant 5 grammes de dichromate de potassium et quelques centimètres cubes d'acide sulfurique par litre, en continuant l'agitation jusqu'à ce que les petites quantités de chromate rouge de mercure qui prennent d'abord naissance aient disparu de nouveau et que le liquide ait pris une coloration franchement verte. On dirige ensuite dans le flacon un courant d'eau assez rapide pour entraîner la poudre grise qui s'est déposée à la surface et entre les globules métalliques. Après avoir répété une ou deux fois le traitement, on lave le métal à l'eau distillée. 25 kilogrammes de mercure, accidentellement souillés par une certaine quantité d'alliage de Wood fondu, ont été purifiés complètement par ce procédé dans l'espace de 2 heures. La perte en métal est insignifiante, car 2 kilogrammes de mercure pur, après trois traitements successifs par 100^{cc} de solution chromique, n'ont perdu que 10 grammes, soit 1/2 0/0.

Le procédé de M.-L. Meyer consiste à faire tomber le mercure à purifier, en mince filet, à travers une longue colonne de chlo-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 204, 437 et 576.

rure ferrique en solution aqueuse, contenue dans un tube de 3 centimètres de diamètre et de 1^m,20 à 1^m,50 de longueur. Ce tube, ouvert aux deux extrémités, plonge dans une éprouvette à pied qui renferme du mercure pur et qui porte, à la partie supérieure, un ajutage latéral pour l'écoulement du métal purifié. La hauteur de l'éprouvette, d'après le principe des vases communicants, doit être le dixième environ de celle du tube de verre.

L'auteur avait pensé que son appareil pourrait également servir à purifier le mercure au moyen de la solution chromique proposée par M. Brühl; mais, d'après ce dernier chimiste, cet échange des méthodes et des réactifs est tout à fait impraticable, et l'on éprouverait des pertes aussi considérables en appliquant à la solution chromique le mode opératoire de M. L. Meyer qu'en cherchant à purifier le métal en le secouant, dans un flacon, avec une solution de chlorure ferrique.

T. S.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur un produit d'addition que l'acide acétique forme avec le brome et l'acide chlorhydrique; par MM. C. HELL et O. HÜLLMÄUSER (1).

En dirigeant un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange équimoléculaire de brome et d'acide acétique, les auteurs ont obtenu des cristaux aciculaires d'un corps assez instable auquel l'analyse assigne la formule $(C^2H^4O^2.Br^2)^4.HCl$.

Absorption des acides bromhydrique et chlorhydrique par l'acide acétique. — L'acide acétique absorbe HBr avec une grande avidité et un dégagement notable de chaleur. La solution saturée à 11° contient 40,8 % de HBr et correspond approximativement à la formule $(C^2H^4O^2)^3.HBr$; elle est très instable, car il suffit d'y faire passer un courant d'air sec pour entraîner les deux tiers environ du gaz bromhydrique qu'elle renferme. La solubilité du gaz HBr dans l'acide acétique est fonction de la température et probablement aussi de la pression, comme cela a lieu pour les solutions aqueuses de ce gaz.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 732.

Le gaz chlorhydrique est également absorbé par l'acide acétique avec un dégagement sensible de chaleur. L'acide saturé à 4° renferme 21,4 % de gaz HCl, mais il suffit d'y faire passer un courant d'air sec pour expulser la majeure partie du gaz tenu en dissolution.

T. 8.

Produits d'addition de l'acide acétique avec le brome et l'acide bromhydrique ; par MM. G. HELL et O. MÜHLHAUSER (1).

Ces combinaisons cristallines, dont la formation avait déjà été signalée par M. Steiner (*Bull. Soc. chim.*, t. 33, p. 165), prennent naissance par l'action du brome sur l'acide acétique saturé de gaz bromhydrique. Elles sont très instables et perdent une partie de leur acide bromhydrique lorsqu'on les laisse séjourner dans une atmosphère desséchée par la chaux vive.

La combinaison $(C^2H^4O^2.Br^2).HBr$ est la moins instable. Elle est identique avec le corps que les auteurs avaient obtenu (voir t. 31, p. 78) en faisant réagir le brome sur l'acide acétique en présence du sulfure de carbone et auquel ils avaient attribué la formule d'un dibromure d'acide acétique $C^2H^4O^2.Br^2$. Sa formation est due à la présence d'un peu d'acide bromhydrique résultant de l'action du brome sur l'acide acétique (voir la note suivante).

T. 8.

Action du brome sur l'acide acétique ; par MM. G. HELL et O. MÜHLHAUSER (2).

En chauffant un mélange équimoléculaire de brome et d'acide acétique, en tubes scellés, au bain-marie, et en dosant, après des intervalles successifs d'environ 8 heures, la quantité d'acide bromhydrique formée, les auteurs ont obtenu les résultats consignés dans le tableau suivant :

Durée de la réaction.	Aspect de la matière.	Acide bromhydrique formé %.
8 heures	Liquide et opaque	0,41
16 —	—	1,12
24 —	—	2,38
34 —	En partie cristallisée	5,16
42 —	Masse cristalline	8,01

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 727.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 735.

Ces résultats montrent que la formation de HBr augmente en progression géométrique, et que le contenu du tube ne se concrète en masse cristalline qu'après la formation des 8 % de HBr qui sont contenus dans le composé $(C^2H^4O^2.Br^2)^4.HBr$.

La réaction est notablement accélérée par la présence d'une très petite quantité de HBr, ou d'un corps capable d'en fournir. Cette accélération doit sans doute être attribuée à la formation du produit d'addition ci-dessus mentionné et au rapprochement des molécules de brome et d'acide acétique qui en est la conséquence.

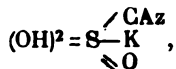
T. S.

Sur le cyanosulfite de potassium ; par M. A. ETARD (1).

Quand on fait passer un courant de SO^2 dans une solution maintenue froide de cyanure de potassium à 40 %, on observe un déplacement plus ou moins complet d'acide cyanhydrique. La liqueur brunit peu à peu, et, au bout de quelques jours, il se dépose des cristaux radiés correspondant à la formule $SO^2CAzK.H^2O$, qui est celle d'un cyanosulfite de potassium.

Le corps cristallise en aiguilles dures, groupées en masses sphériques. Il est soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude. Bouilli avec une solution de potasse, il dégage de l'ammoniaque ; il réduit les sels d'or et d'argent avec dépôt métallique. A la distillation sèche, il perd simultanément de l'eau et de l'acide sulfureux en se transformant en sulfate et sulfocyanure ; ce qui montre que le soufre est lié au cyanogène et au potassium directement.

Distillé avec PCl^5 , le cyanosulfite de potassium donne de l'oxychlorure de phosphore et du chlorure de thionyle $SOCl^2$, ce qui indique l'existence dans ce sel des groupes SO et $(OH)^2$. Ces diverses réactions sont exprimées par la formule



qui fournit un nouvel exemple de soufre jouant le rôle de métalloïde hexatomique.

Le cyanosulfite de potassium est vénéneux. Quand, dans une solution de ce sel, on verse un acide étendu, il ne se dégage pas

1) *Comptes rendus*, t. 88, p. 640.

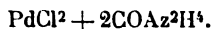
d'acides sulfureux et cyanhydrique comme on devrait s'y attendre, mais il se forme un précipité cristallin blanc, qui, lavé sur un filtre à l'eau froide, renferme SO^2CAzK , SO^2CAzH , $3\text{H}^2\text{O}$. Ce corps, qui est le dérivé acide du précédent ou le *cyanosulfite acide de potassium*, est fort peu soluble dans l'eau froide; l'eau chaude le décompose; il réduit les sels d'or et d'argent à chaud. A la distillation sèche il se comporte comme le précédent.

Les eaux-mères primitives du cyanosulfite de potassium étant sursaturées par l'acide sulfureux, puis concentrées après décoloration et abandonnées au frais, on obtient après quelques jours une abondante cristallisation d'aiguilles radiées et chatoyantes, longues de 2 à 3 centimètres. Ce nouveau sel répond à la formule SO^2CAzK , SO^3KH , combinaison de cyanosulfite et de bisulfite de potassium.

T. S.

Sur un chlorure double de palladium et d'urée;
par M. E. DRECHSEL (1).

Lorsqu'on ajoute une solution aqueuse ou chlorhydrique de chlorure palladeux à une solution d'urée, on obtient un dépôt cristallin jaunâtre. Pour en obtenir des quantités plus grandes et pures, on mélange une solution aqueuse concentrée d'urée avec une solution concentrée de chlorure palladeux renfermant le moins possible d'acide chlorhydrique libre, et exempte de chlorure palladique. Il se forme un précipité, et en absence de chlorure palladique, le liquide reste incolore. On filtre et on lave le précipité avec une solution concentrée d'urée, puis avec de l'alcool absolu. Le précipité, séché, se présente alors sous la forme d'une poudre cristalline brun-jaunâtre, peu soluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique étendu, insoluble dans l'alcool et dans la solution d'urée. L'acide nitrique en sépare du nitrate d'urée; l'hydrogène sulfuré précipite du sulfure de palladium de sa solution chlorhydrique, et la solution renferme du chlorhydrate d'urée. Ce composé, *chlorure double de palladium et d'urée*, renferme 36,80 % de Pd et correspond à la formule



Ce chlorure double ne peut pas servir au dosage de l'urée

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 20, p. 469.

tout en étant peu soluble dans l'eau. Il paraît que l'acide chlorhydrique entrave les résultats, et puis un excès de chlorure palladeux détermine la formation de composés solubles.

D'un autre côté, on peut doser le palladium au moyen de l'urée, s'il n'y a ni chlorure palladique, ni chlorures alcalins ou alcalino-terreux en présence; du reste, les chlorures de fer, de cuivre et de platine influent aussi sur l'exactitude des résultats. On précipite le chlorure palladeux par l'urée, on sèche le précipité et on le calcine pour peser le palladium. Moyenne de 7 dosages, $\text{Pd} = 99,15 \%$.

Lorsqu'on chauffe le chlorure double avec un excès d'eau, il se dissout; la solution, chauffée à l'ébullition pendant quelque temps, laisse déposer une poudre noire. Le liquide, séparé de cette poudre par filtration, fournit, par le refroidissement, un mélange de cristaux jaunes et de cristaux incolores. — On les sépare par cristallisation dans l'alcool; les cristaux incolores se dissolvent.

La solution des cristaux incolores fournit, par évaporation avec le chlorure palladeux, des aiguilles de chlorure de *palladium et d'ammonium*.

Si on chauffe le chlorure double avec de l'eau renfermant de l'acide chlorhydrique, on obtient surtout des cristaux jaunes de chlorure de palladammonium $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{AzH}_3$.

Les eaux-mères de ces cristaux donnent, avec l'acide chlorhydrique, un précipité jaune, que le chlorure palladeux transforme en aiguilles jaunes. Ces eaux-mères contiennent donc du *chlorure de palladammonium*. La formation de ces composés serait due à la décomposition de l'urée en ammoniacque et en gaz carbonique, par l'ébullition prolongée. L'ammoniacque formerait, avec le chlorure palladeux, d'abord le chlorure de palladammonium, que l'ébullition d'un côté, l'acide chlorhydrique d'un autre côté, décomposent en ammoniacque et en chlorure de palladammonium.

Le chlorure double d'urée et de palladium, évaporé au bain-marie avec un excès de chlorure palladeux (contenant du platine et du cuivre), donne une masse sirupeuse qui se boursoufle en dégageant du gaz carbonique, et finit par se prendre en une masse cristalline. Par des cristallisations répétées dans l'eau, on obtient des aiguilles incolores, qui se colorent en rouge par le sulfate de cuivre et la soude. Elles sont donc formées de *biuret*.

Les eaux-mères renferment du chlorure de palladium.

La formation du biuret dépend de la transformation de l'urée en cyanate d'ammonium, qui se décompose en acide cyanique; celui-ci se fixe sur l'urée pour former du biuret. En effet, le biuret se forme lorsqu'on chauffe de l'urée avec du cyanate de potassium et de l'acide acétique.

M. Drechsel a chauffé le chlorure double de palladium et d'urée avec du glyocolle, pour voir si l'acide cyanique formé se fixerait sur ce corps, pour donner de l'acide hydantoïque. Il ne se forme dans ce cas que de l'amido-acétate de palladium $\text{Pd}[\text{C}^2\text{H}^2(\text{AzH}^2)\text{O}^2]^2$, qui est en longues aiguilles jaunes. En même temps, on obtient un peu de biuret et du chlorhydrate d'urée, mais pas d'acide hydantoïque.

M. W.

Sur l'acide phénylglycérique ou acide stycérique; par MM. R. ANSCHÜTZ et L.-P. KINNICUTT (1).

Dans une communication antérieure (*Bull.*, t. 33, p. 310), les auteurs ont décrit l'éther éthylique de l'acide dibenzoylphénylglycérique. Ils sont parvenus à transformer ce corps en un acide offrant les propriétés et la composition d'un acide phénylglycérique.

Avant d'exposer cette transformation, les auteurs décrivent les composés suivants que, par cristallisation dans le chloroforme, l'éther ou l'alcool, ils ont obtenus en très beaux cristaux :

Acide phénylmonobromopropionique $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CHBr}.\text{COOH}$.

— On l'a préparé en traitant le cinnamate d'éthyle par l'acide bromhydrique en solution acétique. Recristallisé dans le chloroforme, il constitue des cristaux monocliniques, fusibles à 137°, 5.

Acide phényldibromopropionique $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CHBr}.\text{CHBr}.\text{COOH}$. — Cristaux monocliniques, fusibles vers 196°.

Phényldibromopropionate de méthyle. — Cristaux monocliniques, fusibles à 117°.

Phényldibromopropionate d'éthyle. — Cristaux monocliniques, fusibles à 69°.

Phényldibromopropionate de propyle normal. — Il fond à 23°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 537.

Les auteurs ne l'ont obtenu à l'état de pureté qu'en opérant à basse température.

Il est à remarquer que les trois Éthers homologues qu'on vient de décrire présentent une différence constante (48-46°) entre leurs points de fusion.

Dibenzoylphénylglycérate de méthyle,



On le prépare en faisant agir le benzoate d'argent sur le phényldibromopropionate de méthyle en solution dans le toluène. Il constitue des cristaux monocliniques, fusibles à 113°,5. Rapport des axes :

$$a : b : c = 0,96569 : 1 : 0,9008.$$

Dibenzoylphénylglycérate d'éthyle. — Cristallise dans le toluène en cristaux bien formés, monocliniques, fusibles à 109°. Rapport des axes :

$$a : b : c = 1,19882 : 1 : 0,87261.$$

En comparant ces valeurs à celles qu'on observe avec l'éther précédent, on remarque que tandis que les axes *a* diffèrent, les axes *c* sont restés à peu près égaux.

Acide phénylglycérique $\text{C}^6\text{H}^5.(\text{CHOH})^2.\text{COOH}$. — Les auteurs l'ont préparé au moyen de l'éther éthylique de l'acide dibenzoylphénylglycérique, qui s'obtient plus facilement à l'état de pureté que l'éther méthylique, grâce à son insolubilité dans l'alcool froid. Pour transformer ce corps en acide phénylglycérique, on le saponifie, en chauffant au bain-marie, par la quantité calculée de potasse alcoolique; on filtre ensuite, on évapore le liquide filtré pour en éliminer l'alcool, on réunit le résidu de cette évaporation au contenu du filtre et on dissout dans l'eau la masse cristalline, blanche, ainsi obtenue. Il se sépare une petite quantité d'une huile insoluble, non étudiée encore par les auteurs, et qu'on isole par l'éther. La solution aqueuse de benzoate et de phénylglycérate de potassium est ensuite acidulée par l'acide chlorhydrique, et l'acide benzoïque précipité séparé par le filtre; le liquide filtré, évaporé à sec, est repris par l'éther bouillant et filtré à chaud. On épuise par l'eau la solution éthérée, jusqu'à ce que l'eau ne possède plus qu'une faible réaction acide, on évapore la liqueur aqueuse jusqu'à consistance sirupeuse et on la dessèche

sur l'acide sulfurique. Il se sépare ainsi une masse cristalline que les auteurs ont reconnu être de l'acide phénylglycérique par l'analyse et par l'étude de ses propriétés. Le corps obtenu est fusible à 117° , mais commence déjà à se décomposer à 100° ; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool; l'éther ne le dissout que difficilement, le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine n'en dissolvent que des traces. Sa grande solubilité dans l'eau permet de le séparer très facilement de l'acide benzoïque, qui accompagne toujours en quantités considérables le produit de la réaction.

Phénylglycérate de potassium. — Les auteurs l'ont préparé en ajoutant du carbonate de potassium à une solution aqueuse d'acide phénylglycérique.

Phénylglycérate de baryum. — On l'obtient en agitant une solution aqueuse de l'acide avec du carbonate de baryum; il est assez soluble dans l'eau.

Phénylglycérate d'argent. — Il se sépare sous la forme d'un précipité amorphe, blanc, altérable à la lumière, lorsqu'on traite une solution très concentrée d'acide phénylglycérique, neutralisée par l'ammoniaque, par l'azotate d'argent en solution concentrée. L'eau le dissout assez facilement. L'analyse du sel donne des nombres concordant avec la formule $C^6H^5.(CHOH)^3.COOAg$.

Transformation de l'acide phénylglycérique en dibenzoylphénylglycérate d'éthyle. — Les auteurs ont fait la contre-épreuve de l'essai précédent, en reproduisant, au moyen de leur acide phénylglycérique, l'éther éthylique de l'acide dibenzoylphénylglycérique, qui le leur avait fourni par saponification.

2 grammes d'acide phénylglycérique ont été chauffés à 150° , au bain d'huile, avec 5 grammes de chlorure de benzoyle. Le dégagement d'acide chlorhydrique ayant cessé, le liquide additionné de son volume d'alcool absolu a été traité par un courant d'acide chlorhydrique, jusqu'à saturation complète, puis abandonné à un repos de douze heures. Il s'est séparé des cristaux qui, après des lavages à l'alcool froid et après recristallisation dans l'alcool bouillant, se sont montrés identiques avec ceux du dibenzoylphénylglycérate d'éthyle, préparé en traitant le phényldibromopropionate d'éthyle par le benzoate d'argent.

La formule admise par les auteurs pour l'acide phénylglycérique se trouve ainsi vérifiée, et ce corps est à la phénylglycérine ou stycérine ce que l'acide glycérique est à la glycérine. Les

auteurs l'appellent donc *acide styvérrique*. Ils comptent poursuivre l'étude de ce corps, qui pourra peut-être servir à éclaircir certaines réactions restées obscures de l'acide glycérique H. D.

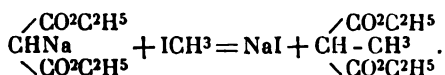
Note sur l'acide malonique ; par M. H. DE MILLER (1).

L'auteur indique le procédé suivant pour préparer l'acide malonique : on fait réagir, à une douce chaleur, 70 grammes de cyanure de potassium pur sur 100 grammes d'acide monochloracétique dissous dans 200 grammes d'eau et saturé par 75 grammes de carbonate de potassium. Après la réaction, on ajoute 100 grammes de potasse et l'on fait bouillir tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. Le liquide sursaturé par l'acide chlorhydrique est amené à siccité par évaporation et le résidu est épuisé par l'éther qui s'empare de l'acide malonique. Cet acide est enfin purifié par cristallisation dans l'eau ; on en obtient environ 60 % du rendement théorique.

Le malonate de potassium se dépose par refroidissement de sa solution aqueuse en grands cristaux clinorhombiques, transparents, de la formule $C^3H^2O^4.K^2+2H^2O$; ce sel tombe en déliquescence à l'air humide et ne perd complètement son eau que vers 175° . Le sel sec $C^3H^2O^4.K^2$ fond à une température plus élevée et ne se décompose que sous l'action d'une forte chaleur. Soumis à l'électrolyse en solution aqueuse, il dégage de l'hydrogène mélangé de petites quantités d'oxygène, d'oxyde de carbone et d'un hydrocarbure, probablement d'éthylène ; il se forme en outre du carbonate de potassium. A. H.

Synthèse de l'acide isosuccinique ; par M. H. ZÜBLIN (2).

L'auteur annonce avoir obtenu de l'acide isosuccinique en traitant l'éther malonique par le sodium et en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le produit obtenu ; il se forme de l'éther isosuccinique, probablement d'après l'équation :



(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 19, p. 326.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1112.

Cet éther a donné, par saponification, un corps fusible à 130°, et possédant toutes les propriétés de l'acide isosuccinique.

H. D.

Sur les dérivés de l'acide mucique ; par M. E. SEELIG (1).

L'auteur a repris l'étude de l'acide déhydromucique et de son produit d'hydrogénation, décrits par MM. Fittig et Heinzelmann (t. 28, p. 79). L'acide déhydromucique est produit par l'action de HBr en solution saturée à 0° sur l'acide mucique ; la transformation est complète après 8 heures de chauffe à 130° ; le rendement est de 30 %. L'acide chlorhydrique agit comme HBr à 140-150°. En reprenant le produit solide, séparé de l'eau-mère acide pour extraire l'acide déhydromucique, on observe une odeur phénolique. Celle-ci est due à un produit distillable avec la vapeur d'eau et cristallisable en lamelles élastiques et brillantes qui fondent à 80-83°. L'acide déhydromucique $C^6H^4O^5$ se dépose rapidement de sa solution aqueuse bouillante, tandis que l'acide mucique reste longtemps dissous, ce qui permet de le séparer. Observé au microscope, l'acide déhydromucique se présente en aiguilles ou en pyramides enchevêtrées, ou bien en lamelles.

Le déhydromucate de baryum se dépose par le refroidissement en cristaux prismatiques durs. Si le refroidissement est brusque, on obtient de petites aiguilles concentriques, molles, facilement solubles par une élévation de température, mais se transformant brusquement en cristaux durs, lorsqu'on les introduit dans l'eau bouillante. Le premier sel a pour composition $C^6H^3O^5Ba + 2\frac{1}{2}H^2O$; les aiguilles renferment 6 H^2O .

Action de l'amalgame de sodium sur l'acide déhydromucique. — On fait agir 500 grammes d'amalgame à 40/0 de sodium sur 5 grammes d'acide déhydromucique arrosé de $\frac{1}{2}$ litre d'eau ; on neutralise de temps à autre par l'acide sulfurique étendu, puis on évapore à sec au bain-marie ; on arrose le résidu jaunâtre d'acide sulfurique étendu et on l'épuise par l'éther. L'évaporation de la solution étherée abandonne un résidu sirupeux, soluble dans l'eau, qui, par l'ébullition, répand une odeur de menthe. Après cette ébullition, la solution aqueuse laisse de nou-

(1) Deutsche chemische Gesellschaft. t. 12, v. 1081.

veau, par l'évaporation, un résidu sirupeux, mais celui-ci cristallise à la longue sur l'acide sulfurique.

Le composé ainsi produit est un acide qui, neutralisé par CO^2Ba fournit un sel barytique. Celui-ci est soluble dans l'eau et cristallise tantôt en cristaux aciculaires durs, tantôt en lamelles, se présentant sous la forme d'une poudre dense beaucoup moins soluble que les aiguilles. Ces lamelles se produisent lorsqu'on cherche à faire cristalliser les aiguilles dans l'eau bouillante; la transformation inverse est plus difficile. Enfin les eaux-mères de ces cristaux fournissent une farine cristalline composée d'aiguilles microscopiques. Les cristaux durs ont pour composition $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^5 + 4\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$; le sel pulvérulent renferme $2\text{H}^2\text{O}$ et la farine cristalline $1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$. Tous ces sels se déshydratent lentement à 180° .

Les acides libres obtenus à l'aide de ces sels barytiques offrent également des caractères différents. Celui fourni par le sel en cristaux durs cristallise, par la concentration de sa solution aqueuse sur l'acide sulfurique, en petites tables molles, fusibles à 146° , solubles dans l'eau et dans l'alcool, moins solubles dans l'éther, très peu solubles dans le chloroforme, insolubles dans le sulfure de carbone. Séché à l'air, il renferme $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^5$.

L'acide mis en liberté du sel farineux se présente en cristaux volumineux, durs et limpides, un peu moins solubles dans les divers dissolvants que l'acide mou. Il a pour composition $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^5 + \text{H}^2\text{O}$; il perd son eau à 100° et fond alors à 173° .

Sels d'argent. — Obtenus par double décomposition, ils forment des précipités à peu près insolubles, composés d'aiguilles microscopiques. Celui de l'acide mou renferme $\text{C}^6\text{H}^4\text{Ag}^2\text{O}^5 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$; il détone vers 200° . Celui de l'acide dur est anhydre et fait explosion à 160° .

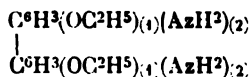
Sels de calcium. — Celui de l'acide mou a pour composition $\text{C}^6\text{H}^4\text{CaO}^5 + 3\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$; celui de l'acide en cristaux durs, $\text{C}^6\text{H}^4\text{CaO}^5 + 1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$. Le premier est un amas de fines aiguilles; il est plus soluble dans l'eau que le sel barytique. Le second se sépare de sa solution aqueuse par l'addition d'alcool, sous la forme d'une masse gélatineuse qui prend un aspect corné par la dessiccation.

ED. W.

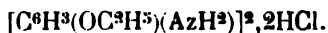
Sur l'orthodiamidodiphénétoï ; par H. R. MENLAU (1).

L'auteur donne ce nom à la base qui résulte de la transformation de l'orthohydrazophénate d'éthyle (orthohydrazophénétoï) sous l'influence des acides (t. 33, p. 644).

Cette base représente de la benzidine dans laquelle deux atomes d'hydrogène ont été remplacés par deux groupes oxéthyle OC^2H^5 :



Chlorhydrate d'orthodiamidodiphénétoï.



— On décompose le chlorostannite par l'hydrogène sulfuré, et l'on évapore la solution dans une atmosphère de ce gaz ; les cristaux qui se déposent par le refroidissement sont dissous dans l'alcool et précipités par l'éther. Ce chlorhydrate cristallise en tables prismatiques, ou en aiguilles minces, groupées en étoiles ; il ne fond pas à 120°. A l'air ou sous l'influence des oxydants, il se colore en un beau rouge.

Chlorostannite. — On introduit l'orthohydrazophénate d'éthyle dans une solution chlorhydrique de chlorure stanneux, et l'on évapore. La chlorostannite $[\text{C}^6\text{H}^3(\text{OC}^2\text{H}^5)(\text{AzH}^2)]^2, 2\text{HCl} + 2\text{SnCl}^2$ se dépose en lamelles rhombiques, très solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther.

Chloroplatinate $[\text{C}^6\text{H}^3(\text{OC}^2\text{H}^5)(\text{AzH}^2)]^2, 2\text{HCl} + \text{PtCl}^4 + 3\text{H}^2\text{O}$. — Vu la grande oxydabilité de la base, on ne réussit à préparer ce sel qu'en excluant la présence de grandes quantités d'eau.

Le chlorhydrate est dissous à l'aide de la chaleur dans une grande quantité d'eau et additionné d'une solution chlorhydrique de chlorure platinique ; au bout de peu de temps, il se dépose de petits cristaux prismatiques jaunes, qui, dans l'air sec ou à 100°, prennent une coloration plus foncée en perdant leur eau de cristallisation.

Sulfate d'orthodiamidodiphénétoï $[\text{C}^6\text{H}^3(\text{OC}^2\text{H}^5)(\text{AzH}^2)]^2\text{SO}^4\text{H}^2$.

— L'acide sulfurique étendu agit avec dégagement de chaleur sur l'orthohydrazophénate d'éthyle ; le tout se liquéfie, puis se

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 49, p. 381.

prend rapidement en une bouillie de cristaux que l'on purifie en les dissolvant dans l'alcool et précipitant la solution par l'éther. Le sulfate est en aiguilles brillantes, peu solubles dans l'eau froide.

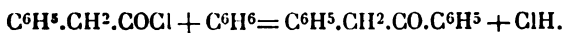
*Nitrate d'orthodiamidodiphénéto*l. — On peut l'obtenir à l'état de pureté en ajoutant de l'acide nitrique à la solution alcoolique de la base libre et abandonnant la solution à l'évaporation lente. Il cristallise en aiguilles incolores.

*Orthodiamidodiphénéto*l $[C^6H^3(OC^2H^5)(AzH^2)]_2$. — Pour préparer cette base, on dissout le chlorhydrate dans l'alcool étendu et chaud, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, puis de l'eau bouillie et encore chaude, jusqu'à formation d'un précipité : par le refroidissement, l'orthodiamidodiphénétol se dépose en aiguilles ou en lames incolores. Cette base fond à 117° ; elle est presque insoluble dans l'eau froide, mais l'alcool, l'éther, le chloroforme la dissolvent aisément. Elle est très oxydable.

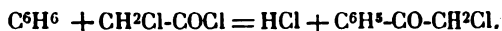
L'acide iodhydrique enlève à 120° le groupe éthylique de l'orthodiamidodiphénétol, mais l'auteur n'a pas encore étudié les produits formés dans cette réaction. A. H.

Sur une nouvelle synthèse de la désoxybenzoïne ;
par MM. C. GRÆBE et H. BUNGENER (1).

Pour opérer cette synthèse, les auteurs ont fait réagir le chlorure de l'acide phénylacétique sur la benzine en excès, en présence de chlorure d'aluminium, tant qu'une réaction se manifestait. Le corps liquide ainsi obtenu est lavé à l'eau additionnée d'un peu de lessive de potasse, puis distillé. Il est fusible à 57° , et concorde en toutes ses réactions avec la désoxybenzoïne préparée par les autres méthodes.



MM. Friedel et Crafts avaient déjà tenté la synthèse de ce corps d'après leur intéressante méthode, en faisant réagir le chlorure d'acétyle chloré, sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium, mais il ont obtenu une acétophénone chlorée d'après la réaction :



Cette synthèse de la désoxybenzoïne ayant donné de bons ré-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1079.

sultats, les auteurs se proposent de l'étendre aux homologues de la benzine.

Les auteurs donnent dans leur note le procédé qui leur a servi à préparer le chlorure de l'acide phénylacétique. On préparait généralement ce composé en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide phénylacétique et en distillant le produit de la réaction. Cette dernière opération altérerait toujours le chlorure et diminuait par cela beaucoup le rendement.

Les auteurs évitent la distillation du produit brut résultant de l'action du chlorure de phosphore sur l'acide phénylacétique en chauffant ce produit de 110-120° pour chasser l'oxychlorure de phosphore, puis ils font barboter dans cet acide phénylacétique chloré un courant d'acide carbonique sec qui enlève les dernières traces d'oxychlorure de phosphore et d'acide chlorhydrique. L'acide phénylacétique chloré ainsi obtenu est presque incolore.

H. G.

Sur la constitution du dichlorazophénol; par M. R. SCHMITT (1).

Dans un travail récent (t. 33, p. 444), Hirsch a émis l'opinion que le corps décrit par Schmitt et Bennewitz sous le nom de dichlorazophénol (t. 31, p. 456), possède un poids moléculaire moins élevé de moitié, et constitue la quinonimide monochlorée C^6H^4ClAzO . L'auteur se range aujourd'hui à l'avis de Hirsch, mais il fait remarquer que la transformation du soi-disant dichlorazophénol en dichloramidophénol sous l'influence de l'acide chlorhydrique, réaction sur laquelle s'est fondé Hirsch, ne constitue pas un argument suffisant. En effet, d'après les expériences de l'auteur, les corps azoïques peuvent engendrer des bases chlorées sous l'action de l'acide chlorhydrique. Ainsi le parazophénétol, chauffé à 150° avec de l'acide chlorhydrique concentré, fournit du paramidophénol monochloré; et l'azobenzol lui-même donne, entre autres produits, une certaine quantité de parachloraniline.

Mais voici une preuve plus sérieuse. On se rappelle que le soi-disant dichlorazophénol se prépare en traitant le paramidophénol par le chlorure de chaux. Si ce composé constitue un

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 19, p. 312.

corps azoïque, on obtiendra un dichlorazophénétol en substituant le paramidophénétol au paramidophénol. Si, par contre, il représente une quinonimide monochlorée, on n'aura pas de dérivé éthylique, le groupe C^2H^6 étant éliminé sous forme de chlorure d'éthyle. Or, l'expérience a montré que c'est la dernière réaction qui s'établit; on en conclut que le soi-disant dichlorazophénol

constitue en réalité la monochloroquinonimide $C^6H^3Cl < \begin{matrix} AzH \\ | \\ O \end{matrix}$.

Cette formule s'accorde du reste parfaitement avec les réactions du composé.

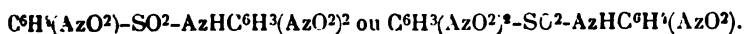
A. H.

Sur la nitration de la phénylamidophénylsulfone; par MM. W. MICHLER et G. BLATTNER (1).

Dans l'espoir d'obtenir des dérivés nitrés des sulfanililes, susceptibles de fournir par leur décomposition des anilines substituées, les auteurs ont nitré la phénylamidophénylsulfone $C^6H^5SO^2.AzHC^6H^5$ en opérant de la manière suivante :

On introduit la phénylamidophénylsulfone dans de l'acide azotique fumant et l'on termine la réaction au bain-marie. Le dérivé nitré se sépare par le refroidissement, en gros cristaux que l'on fait recristalliser dans l'acide acétique. On obtient ainsi des aiguilles fusibles à 210° , peu solubles dans l'alcool froid, plus solubles dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique.

L'analyse correspond à un dérivé trinitré ayant pour composition :



En précipitant les eaux-mères acides par l'eau, on sépare encore une assez grande quantité de ce produit; le liquide filtré, évaporé à siccité, repris par l'eau et neutralisé par l'hydrate de baryum, fournit le sel barytique d'un acide nitrobenzine-sulfoné.

D'après les recherches de M. Limpricht, il peut se produire, dans ces conditions, un mélange des trois acides sulfonés. Pour élucider cette question, les auteurs ont préparé les sulfamides correspondantes en traitant le sel de sodium de l'acide nitrobenzine-sulfoné par le perchlorure de phosphore.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 42, p. 1167.

Le chlorure d'acide est transformé en sulfamide par l'action de l'ammoniaque concentrée. On a obtenu ainsi l'orthonitrobenzine-sulfamide, fusible à 186°, et la métanitrobenzinesulfamide, fusible à 161°; cette dernière se trouve en moindre quantité. La paranitrobenzinesulfamide existe probablement aussi dans le mélange, mais en trop petite quantité pour pouvoir être caractérisée.

J. R.

Sur quelques nouveaux sels d'aniline; par MM. MILES BEANER et F.-W. CLARKE (1).

Les auteurs ont préparé plusieurs sels d'aniline qui n'avaient pas encore été décrits jusqu'ici.

Chlorate d'aniline. — Ce sel se forme par l'union directe de l'acide chlorique avec l'aniline. On ajoute lentement de l'acide chlorique à une solution alcoolique d'aniline, et l'on distille l'alcool dans le vide. Il se dépose de longs prismes, solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans l'eau. Ces prismes noircissent rapidement à l'air lorsqu'ils sont humides. Le chlorate d'aniline détone lorsqu'on le chauffe à 75-76°; cette température d'explosion a été déterminée en plaçant les cristaux sur un bain de mercure que l'on chauffait graduellement.

Perchlorate d'aniline. — La préparation est la même que celle du chlorate d'aniline. On verse de l'acide perchlorique dans une solution alcoolique d'aniline. Le perchlorate d'aniline cristallise en feuillets rhombiques inaltérables à l'air et qui détonent facilement par le choc.

Iodate d'aniline. — Lorsqu'on ajoute de l'acide iodique à l'aniline, il se forme un abondant précipité, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool bouillant. Il se dépose de cette solution en belles écailles nacrées qui se décomposent à l'air et détonent vers 130°.

Fluorhydrate d'aniline. — Ce sel se présente en belles écailles nacrées qui s'obtiennent en mélangeant de l'acide fluorhydrique et de l'aniline.

Phtalate d'aniline. — On l'obtient en versant une solution alcoolique d'acide phtalique dans l'aniline. Ce sel cristallise faci-

lement en aiguilles groupées concentriquement et fusibles à 145-146°.

Chloracétate d'aniline. — Lorsqu'on ajoute de l'aniline à une solution d'acide monochloracétique, il se sépare presque immédiatement des cristaux, que l'on fait recristalliser dans l'eau tiède et qui fondent à 88°.

Dichloracétate d'aniline. — Prismes blancs, fusibles à 122°.

Trichloracétate d'aniline. — Feuilletts semblables au mica, fusibles à 145°.

J. R.

Sur de nouvelles matières colorantes ; par M. Otto N. WITT (1).

Les résultats consignés dans cette note ont été amenés par les considérations théoriques développées par l'auteur sur la structure des matières colorantes (t. 30, p. 516).

Lorsqu'on traite un mélange de chlorhydrate d'aniline et de métatoluylènediamine par des agents oxydants faibles (Fe^2Cl^6 par exemple), on donne naissance à une matière colorante. La réaction est beaucoup plus nette, lorsqu'on remplace l'aniline par la diméthylparaphénylènediamine. Le groupe $\text{Az}(\text{CH}_3)^2$ n'est pas attaqué, mais seulement le groupe AzH^2 , si la solution renferme d'autres molécules pouvant fournir du méthyle. L'expérience a montré que dans cette réaction l'oxydation porte sur 4 atomes d'hydrogène ; or cette quantité est celle qui est nécessaire pour transformer la nitrosodiméthylaniline en diméthylparaphénylènediamine. Il était donc à présumer que cette nouvelle matière colorante pourrait se produire directement par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur la métatoluylènediamine. L'expérience a confirmé cette prévision.

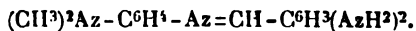
Lorsqu'on mélange une solution aqueuse chaude de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline avec la métatoluylènediamine (molécule pour molécule), on obtient une solution bleu foncé, d'où l'on peut précipiter la matière colorante par le chlorure de sodium ; cette matière colorante, que l'auteur nomme *bleu de toluyène*, est identique à celle obtenue par voie d'oxydation. On obtient cette matière cristallisée lorsqu'on mélange 36 grammes du chlorhydrate de la base nitrosée avec 24 grammes de toluyl-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 931. *Journ. of the chem. Society*, t. 35, p. 356, juin 1879.

lène-diamine, dissous chacun dans 500^{cc} d'eau à 30°. Le mélange se colore d'abord en vert foncé, puis en bleu, et, si on l'abandonne à lui-même, il laisse déposer des prismes aplatis, groupés en rosettes, d'un brun cuivré. Ces cristaux ont pour composition $C^{15}H^{16}Az^4.HCl + H^2O$; l'eau se dégage à 100°.

Exposés à l'air, ces cristaux se réduisent en une poudre cristalline ténue et sautillante ; ce phénomène est évidemment dû à l'humidité de l'air. Ils sont solubles dans l'eau froide, l'alcool, l'acide acétique. Une trace d'un acide minéral fait virer au brun la couleur bleue de la solution. Les alcalis précipitent la base sous la forme d'une résine brune, qui prend à l'air un aspect cuivré, par suite sans doute d'une absorption d'acide carbonique.

Lorsqu'on traite le bleu de toluylène par une solution acide de chlorure stanneux et qu'on chauffe au bain-marie, il est réduit et l'on obtient, après élimination de l'étain par H^2S et évaporation, un chlorhydrate cristallisé gris, très altérable, qui régénère le bleu de toluylène sous l'influence des agents oxydants. Dans l'hypothèse que ce sel pourrait être un mélange de chlorhydrates de diméthylparaphénylènediamine et de toluylènediamine (ce qui devrait être le cas si les résidus de ces deux bases étaient unis par l'azote dans le bleu de toluylène), l'auteur l'a traité par l'anhydride acétique. Il a obtenu un dérivé acétylé *basique*, ce qui démontre que le groupe $Az(CH^3)^2$ est resté intact. Ce dérivé cristallise dans l'alcool en mamelons confus ; il est insoluble dans la benzine. Quand on traite de même le mélange ci-dessus, on obtient un mélange d'acétyltoluylènediamine fusible à 219-220° et d'acétylparaphénylènediamine, qui fond à 131°. Le produit de réduction est donc le leuco-dérivé du bleu de toluylène et la formule de structure la plus probable pour ce dernier est :

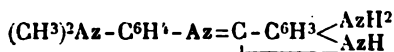


Le bleu de toluylène est le premier terme d'une série de matières colorantes, dont la nature colorante est déterminée par la présence du chromophore diatomique $-Az = CH-$.

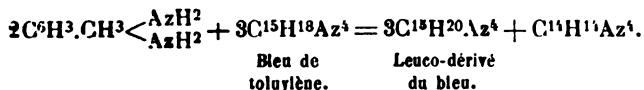
Lorsqu'on fait bouillir la solution du bleu de toluylène, une molécule de celui-ci exerce sur une autre une action hydrogénante qui donne naissance, d'une part au leucodérivé ci-dessus, d'autre part à une matière colorante rose, moins hydrogénée que le bleu et renfermant $C^{15}H^{16}Az^4$: c'est le *rouge de toluylène*. La

base de ce rouge, mise en liberté par un alcali, cristallise dans l'alcool en aiguilles orangées contenant $4H^2O$. Ces cristaux perdent leur eau à $150-160^\circ$; la base anhydre est rouge de sang et très peu soluble dans l'alcool. Pour séparer le rouge du leucodérivé qui l'accompagne et qui en altère la couleur en s'oxydant, on ajoute à la solution rouge, produite par l'ébullition du bleu, un peu de chlorure stanneux; celui-ci forme avec le leucodérivé un sel double ($C^{15}H^{20}Az^4HCl.SnCl^3$) qui reste dissous, tandis que le sel double du rouge cristallise.

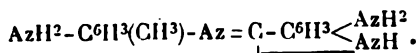
La base du rouge de toluylène forme deux séries de sels. Les sels neutres sont roses, solubles dans l'eau et stables; les sels acides sont d'un beau bleu de ciel et se dédoublent par l'eau en sel neutre et acide libre. La solution alcoolique ou étherée de la base est fluorescente. L'auteur représente la constitution de cette base par la formule de structure :



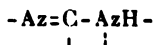
On obtient un autre corps $C^{14}H^{14}Az^4$, de la même série, en faisant agir la métatoluylènediamine sur le bleu de toluylène :



A cet effet, on chauffe vers 40° pendant 12 heures 3 molécules de bleu avec 2 molécules de toluylène-diamine en solution aqueuse, additionnée d'acide acétique. En ajoutant ensuite de l'acide sulfurique à la solution brune, le sulfate de la nouvelle base se précipite. Ce sel, ou le chlorhydrate, décomposé par un alcali fournit la base hydratée, sous la forme d'un précipité cristallin rouge carmin, qui perd son eau à $120-130^\circ$. Ce corps ressemble beaucoup au rouge de toluylène, mais il est moins soluble. Ses solutions possèdent une belle fluorescence orange. Ses sels neutres sont peu solubles, bien cristallisés et violets : c'est pourquoi l'auteur donne à la base le nom de *violet de toluylène*; les sels acides sont vert d'herbe. Ce violet a sans doute pour constitution :



Ces nouvelles matières colorantes ont pour chromophore le groupement triatomique :



ED. W.

Action du chlore sur le dibenzyle ; par M. R. KADE (1).

Lorsqu'on fond 30 parties de dibenzyle avec 0^p,2 d'iode et qu'on fait agir le chlore sur le gâteau cristallin, obtenu après refroidissement, il se dégage abondamment du gaz chlorhydrique, la masse s'échauffe et se liquéfie en une huile épaisse rouge. Ce liquide huileux étant soumis à la distillation, on obtient, après le départ de l'iode, un liquide jaune qui ne tarde pas à se transformer en une bouillie cristalline. Le corps solide, séparé de la partie huileuse et purifié par cristallisation dans l'alcool, se présente en belles lames brillantes, grasses au toucher, ressemblant à la naphthaline. Il fond à 112° et distille sans décomposition à une température élevée. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Il possède la composition du *dibenzyle dichloré* C¹⁴H¹²Cl². Le mélange oxydant de dichromate de potassium et d'acide sulfurique le transforme en acide parachlorobenzoïque fusible à 230°, preuve que les deux atomes de chlore sont entrés par substitution chacun dans un noyau benzénique du dibenzyle et y occupent la position para par rapport à la chaîne latérale (CH²-CH²).

Le liquide qui baigne les cristaux du dichlorodibenzyle brut ne semble pas renfermer un composé isomérique; par refroidissement ou par distillation, on peut en retirer encore une notable proportion du corps fusible à 112°.

Si, au lieu d'employer du dibenzyle en masse compacte, on fait agir le chlore sur la masse pulvérisée, la réaction est toute différente: l'élément halogène enlève H² au dibenzyle et le convertit en stilbène C¹⁴H¹². On observe ce même résultat en traitant le dibenzyle en vapeur par le chlore, ou bien en chauffant l'hydrocarbure avec de l'acide chlorhydrique et ajoutant du chlorate de potassium par portions.

A. H.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 49, p. 461.

Sur la benzylamine ; par M. Ch. RUDOLPH (1).

L'auteur a préparé la benzylamine en faisant réagir le chlorure de benzyle sur l'acétamide. La benzylacétamide, qui constitue le produit de cette réaction, cristallise de sa solution dans l'éther de pétrole ou dans l'éther en paillettes incolores, fusibles à 57°, bouillant vers 300°. Traitée par une solution alcoolique de potasse, elle donne de la benzylamine, bouillant à 185°. L'auteur a préparé et analysé différents sels de cette base, tels que le *chlorhydrate*, qui cristallise dans l'alcool en belles paillettes ; le *chloroplatinate*, assez soluble dans l'eau, où il cristallise en tablettes orangées ; le *sulfate*, obtenu en neutralisant la base avec de l'acide sulfurique étendu. Ce dernier sel est soluble dans l'eau et cristallise de sa solution aqueuse en cristaux compactes et transparents.

H. D.

**Sur le nitrophénanthrène et sur ses dérivés ;
par H. G.-A. SCHMIDT (2).**

L'auteur a repris les travaux de Graebe sur la mononitrophénanthrène et le dinitrophénanthrène et se propose de rechercher les relations qui lient ces corps au diphényle. Il a pris pour point de départ le mononitrophénanthrène.

Lorsqu'on prépare ce corps en traitant le phénanthrène par l'acide nitrique de densité 1,5, comme Graebe l'a indiqué, et en ayant soin de refroidir à - 10°, on n'obtient qu'une petite quantité d'un corps très soluble à chaud dans l'alcool, fusible entre 75 et 100°, décrit par Graebe sous le nom de mononitrophénanthrène. Le produit principal est une matière résineuse, difficilement soluble dans l'alcool et incristallisable.

On obtient de meilleurs résultats en employant de l'acide nitrique de densité 1,35 à la température ordinaire. Il se forme ainsi trois corps isomériques. On opère de la manière suivante. On mélange 1 partie de phénanthrène avec 3 p. $\frac{1}{3}$ de sable lavé à l'acide nitrique, et on y ajoute 8 p. d'acide nitrique de densité 1,35. L'addition de sable a pour but de faciliter le mélange de l'acide et du phénanthrène, sans quoi ce dernier fond au com-

⁽¹⁾ *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1297.

⁽²⁾ *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1153 à 1160.

mencement de la réaction en une pâte difficilement perméable à l'acide. On abandonne le mélange à la température de 10° pendant 3 à 4 jours. On reprend la masse par l'eau, puis on la lave avec une solution étendue de carbonate de sodium.

Par 3 ou 4 épuisements successifs à l'alcool à 90 %, on sépare le produit brut en deux portions, l'une soluble, l'autre très peu soluble. La solution alcoolique abandonne par le refroidissement une huile jaune-rougeâtre, qui se solidifie au bout d'un certain temps; le liquide restant laisse déposer des flocons cristallins d'un jaune clair. Ces deux corps sont deux mononitrophénanthrènes isomériques.

Le résidu de l'épuisement par l'alcool constitue une masse résineuse, d'un brun jaunâtre, fusible partiellement au-dessous de 100°; l'auteur se propose de décrire ce produit dans un mémoire ultérieur; il se borne à constater qu'il donne une réaction énergique avec la poudre de zinc, en solution acétique, en fournissant une combinaison zincique cristallisée en lamelles brillantes; l'ammoniaque en précipite un corps basique incolore.

Les trois mononitrophénanthrènes isomériques n'ont pu être séparés que par de nombreuses cristallisations successives dans l'alcool, l'éther, le toluène, l'acide acétique cristallisable, à l'état de produits assez purs pour qu'on ait pu les analyser.

Mononitrophénanthrène α . — Le produit principal a été décrit par Graebe; il sera désormais désigné sous le nom de *α -mononitrophénanthrène*, $C^{14}H^9$ (AzO^3). Il cristallise dans l'alcool ou dans l'acide acétique cristallisable en aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 73-75° (Graebe indique 70-80°).

L' *α -mononitrophénanthrène* se dépose de sa solution alcoolique chaude et saturée sous la forme d'un liquide huileux, qui ne cristallise que lorsque le corps est très pur. Il est facilement réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, ou par une solution alcoolique de sulfure d'ammonium; par addition d'un excès d'acide chlorhydrique à la solution alcoolique de la base, il se précipite du *chlorure d' α -amidophénanthrène*, sous la forme d'une poudre blanche confusément cristalline, peu soluble dans l'eau, et s'altérant à l'air, en brunissant et en perdant de l'acide chlorhydrique.

Le sulfate est analogue, mais plus stable.

La base libre est insoluble dans l'eau, et se dépose d'une solution alcoolique faible en petites lamelles jaunes.

L'oxydation de l' α -mononitrophénanthrène par l'acide chromique en solution acétique fournit comme produit principal des lamelles orangées brillantes, fusibles à 215-220°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, plus solubles dans l'acide acétique. Ce corps se décompose par la chaleur avec une légère explosion, et paraît être une α -mononitrophénanthraquinone.

Mononitrophénanthrène β . — Le deuxième mononitrophénanthrène, qui sera désigné sous le nom de β -mononitrophénanthrène, se distingue de la combinaison α par son point de fusion, situé à 126-127°, et sa moindre solubilité dans l'éther. Il est plus difficilement réduit par le sulfure d'ammonium et même par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Le chlorure de β -amidophénanthrène est peu soluble dans l'eau et forme une masse cristalline blanche assez stable.

L'oxydation est aussi plus difficile que celle de la combinaison α . On obtient des aiguilles d'un jaune orangé, fusibles à 260-266° et se décomposant avec explosion par la chaleur.

Mononitrophénanthrène γ . — Le γ -mononitrophénanthrène forme avec la combinaison α la majeure partie du produit-brut, mélange des trois isomères. Il est d'un jaune plus foncé que les combinaisons précédentes ; il se dépose d'une solution alcoolique ou acétique en lamelles brillantes, fusibles à 170-171°, moins solubles dans l'alcool et dans l'éther que les combinaisons α et β . Il est difficile de purifier complètement le corps γ ; il est toujours mélangé d'antraquinone, provenant de l'anthracène qui souille le phénanthrène.

Ce corps se réduit facilement par le sulfure d'ammonium alcoolique. Le chlorure de γ -amidophénanthrène est constitué par des lamelles jaunâtres ; il est plus stable que ses deux isomères.

Par l'oxydation au moyen de l'acide chromique, le γ -mononitrophénanthrène fournit un produit qui cristallise dans l'acide acétique en longues aiguilles orangées brillantes, fusibles avec une décomposition partielle à 263°, très peu solubles dans l'alcool, caractère qui les distingue du produit β analogue.

MM. Anschütz et Schultz (V. Bull., t. 30, p. 36), en nitrant la phénanthraquinone, ont obtenu une mononitrophénanthraquinone fusible à 257°, qui ne semble identique avec aucun des produits d'oxydation décrits par l'auteur. Il semble donc qu'il y ait 4 isomères ; c'est ce que décidera une recherche ultérieure.

Les trois mononitrophénanthrènes en solution alcoolique sont réduits par l'amalgame de sodium. La combinaison α donne une poudre rouge et un corps cristallisé rouge-brun, qui, lorsque la réduction est poussée plus loin, se transforme en un corps jaune-clair, probablement un composé hydrazoïque. Les combinaisons β et γ donnent des corps analogues.

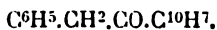
L'auteur se propose de reprendre ses recherches et de les compléter en opérant sur du phénanthrène absolument pur.

A. FB.

Synthèse du chrysène; par MM. C. GRAEBE et M. BUNGENER (1).

Sous le rapport de sa constitution chimique, le chrysène offre plus d'analogie avec le phénanthrène qu'avec l'anthracène : aussi les auteurs ont-ils fait choix, pour la préparation du chrysène d'une méthode qui a été employée pour la synthèse du phénanthrène au moyen du stilbène et du dibenzyle.

Pour opérer cette synthèse les auteurs ont préparé un corps contenant à la fois une molécule benzénique et une molécule de naphthaline. Ce corps est la benzylnaphtylacétone qui fournit par réduction le chrysène, comme on le verra plus loin. Dans ce but ils ont fait réagir du chlorure d'aluminium sur un mélange à parties égales du chlorure de l'acide phénylacétique et de naphthaline, tant qu'une réaction se manifestait, réaction assez vive au début de l'opération. Ils ont ainsi obtenu un corps visqueux, goudronneux, qui fut lavé à l'eau, puis repris par l'éther. La solution étherée fut lavée avec une lessive de soude étendue. Le résidu noirâtre laissé par la solution étherée fut dissous dans l'alcool, dans lequel il laissa déposer un corps fusible à 57°, possédant la composition de la benzylnaphtylacétone :



Cette benzylnaphtylacétone a été réduite par l'acide iodhydrique et le phosphore, à une température de 150-160°. Il en est résulté un carbure contenant encore quelques traces de corps oxygénés. Pour éliminer ces impuretés, on a distillé ce produit à travers un tube chauffé au rouge. Le produit de cette distillation pyro-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1078.

gée a été repris par le sulfure de carbone, qui a abandonné par l'évaporation un corps cristallisé, fusible à 245°, peu soluble dans l'alcool et dans la benzine et possédant la composition et les propriétés du chrysène. Le chrysène ainsi obtenu a été oxydé par un mélange d'acide chromique et d'acide acétique, oxydation qui a fourni de la chrysoquinone.

Cette quinone a fourni un carbure possédant la formule $C^{26}H^{12}$: c'est la phénylnaphtaline que les auteurs cherchent à préparer directement.

H. G.

Pouvoir rotatoire spécifique de l'isocholestérine ;
par M. E. SCHULZE (1).

A l'ensemble des caractères qui distinguent l'isocholestérine de son isomère, la cholestérine (voir *Bull.* t. 30, p. 201), il convient d'ajouter le sens de son pouvoir rotatoire. L'isocholestérine, en effet, dévie à droite le plan de polarisation de la lumière, tandis que la cholestérine est lévogyre. Deux déterminations concordantes, effectuées avec l'appareil de Soleil-Ventzke, ont donné à l'auteur pour le pouvoir rotatoire spécifique de l'isocholestérine :

$$[\alpha]_D = + 60^\circ.$$

T. S.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Dosage de l'hydrogène par absorption ; par M. W. NEMPEL (2).

La méthode est basée sur le phénomène de l'occlusion de l'hydrogène par le palladium. On emploie ce métal sous la forme d'éponge ou de noir de palladium, en ayant soin, avant de l'introduire dans le mélange gazeux, de le calciner au rouge au contact de l'air et de le laisser refroidir lentement, afin de recouvrir sa surface d'une mince pellicule d'oxyde. Par cette oxydation

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 249.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 636.

superficielle, il acquiert la propriété de se combiner à froid avec l'hydrogène en dégageant une quantité de chaleur suffisante pour porter le métal à la température la plus favorable à l'occlusion de l'hydrogène. Quatre à cinq grammes de cette éponge de palladium sont placés dans un tube en U qui, d'un côté, communique avec une pipette à gaz et de l'autre avec l'éprouvette divisée renfermant le mélange gazeux soumis à l'analyse (1). Ce mélange ayant été débarrassé préalablement des gaz susceptibles d'être enlevés par les réactifs absorbants, on plonge le tube en U dans l'eau bouillante pour porter le métal à une température voisine de 100°, puis on fait passer et repasser le gaz à trois reprises successives à travers la couche métallique. La différence des volumes observés indique la proportion d'hydrogène.

Les analyses citées par l'auteur prouvent que la méthode comporte une assez grande exactitude, et que l'hydrogène peut être rigoureusement dosé en présence du gaz des marais et de l'azote, de l'éthylène et de l'azote, de l'acide carbonique et de l'azote, de la vapeur d'eau et enfin de traces d'ammoniaque. Par contre, le procédé est inapplicable lorsque l'hydrogène est accompagné d'oxyde de carbone, de traces d'acide chlorhydrique ou de quantités notables de vapeurs de benzine ou d'alcool.

T. S.

Réaction caractéristique du cobalt ; par M. E. TATTERSALL (3).

Les sels de cobalt donnent avec le cyanure de potassium un précipité couleur cannelle, soluble dans un léger excès de réactif. Cette solution, de couleur jaune-clair, produit avec le sulfure d'ammonium une coloration rouge de sang.

La coloration se développe rapidement avec le sulfure d'ammonium jaune, tandis que le sulfure incolore reste sans action.

La présence du nickel ne gêne en rien la réaction, mais le cuivre l'empêche complètement.

Le sulfite de soude et le chlorure stanneux donnent la coloration, quoique à un moindre degré.

CH. C.

(1) Pour la disposition des appareils et les détails de l'opération il convient de consulter le mémoire original.

(2) *Chemical News*, t. 30, p. 66.

Dosage volumétrique de l'acide sulfurique, du tannin, etc. ;
par M. A.-G. HADDOCK (1).

Dans le titrage volumétrique de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, on se sert souvent, pour déterminer la fin de l'opération, d'un verre noir, sur lequel on fait des essais à la touche. L'auteur a remplacé cette plaque de verre par un petit miroir sur lequel on dépose les essais à la touche. Dans ces conditions un louche même très faible est encore visible.

Il est évident que le même moyen peut s'appliquer aux dosages volumétriques par précipitation comme celui du tannin, etc. CH.G.

Essai volumétrique des cyanures ; par H. J.-B. HANNAY (2).

On dissout le cyanure dans l'eau, et on rend la solution alcaline à l'aide de l'ammoniaque. On la place dans un gobelet sur du velours noir et on ajoute une solution titrée de chlorure mercurique jusqu'à production d'une opalescence persistante. Tout le cyanogène est alors combiné au mercure. Les composés cyaniques sont sans influence ; un très grand excès de sels ammoniacaux masque la réaction.

G. S.

Sur la recherche des chromates et de l'acide chromique coexistant en solution ; par H. E. DONATH (3).

Pour rechercher le chromate neutre de potassium, existant à côté du dichromate, on porte à l'ébullition la solution, préalablement concentrée au besoin, et on y ajoute quelques gouttes d'une solution moyennement concentrée de sulfate manganoux exempt d'acide libre. La formation du précipité cristallin, brun-noirâtre, de chromate de manganèse $\text{CrO}_5\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ indique la présence du chromate neutre de potassium. Le dichromate, en effet, ne précipite pas le sulfate manganoux.

Inversement, pour reconnaître la présence du dichromate en présence d'un excès de chromate neutre, on met à profit le trouble ou le précipité brun de peroxyde de chrome $\text{Cr}^{4+}\text{O}^{2-}_2\text{H}_2$,

(1) *Chemical News*, t. 32, p. 158.

(2) *Journal of the chemical Society*, t. 22, p. 245; 1878.

(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 18, p. 78.

qui se produit lorsqu'on mélange des solutions bouillantes de dichromate et d'hyposulfite sodique.

Enfin, pour trouver l'acide chromique libre dans un liquide, on ajoute de l'iodure de potassium pur, puis du sulfure de carbone, et l'on agite : une coloration violet-pourpre du sulfure de carbone indique la mise en liberté d'iode, et, en conséquence, la présence d'acide chromique libre. Ni le dichromate, ni le trichromate de potassium ne décomposent l'iodure de potassium dans ces conditions.

A. H.

Éléments d'une analyse chimico-microscopique des minéraux et des roches ; par H. E. BORICKY (1).

Le procédé décrit par l'auteur présente de nombreux avantages pour le minéralogiste et le chimiste ; il permet de reconnaître la présence des bases que l'on rencontre le plus fréquemment dans les minéraux, n'exige qu'une très petite quantité de matière et est très expéditif. Il est fondé sur la propriété que possède l'acide hydrofluosilicique d'attaquer à froid un grand nombre de minéraux, en transformant les bases en fluosilicates faciles à reconnaître sous le microscope, soit par leur forme cristalline, soit par l'emploi de quelques réactifs simples. On recouvre d'une mince couche de baume de Canada un des côtés d'une lame à microscope, on y dépose un fragment du minéral gros comme un grain de millet, et l'on ajoute une à deux gouttes d'acide hydrofluosilicique pur, en solution aqueuse à 3,5 % ; la préparation est abandonnée à elle-même à l'abri des poussières et examinée au microscope après dessiccation. On trouvera dans le mémoire original des figures représentant les formes cristallines des fluosilicates de K, Na, Li, Ca, Sr, Ba, Mg, Fe, Mn.

Les silicates réfractaires à l'action de l'acide hydrofluosilicique sont attaqués sur de petites lames de platine par l'acide fluorhydrique gazeux ; au bout de deux jours, la masse est reprise par quelques gouttes d'eau bouillante et une goutte de la solution évaporée sur une lame recouverte d'une couche de baume de Canada, est examinée au microscope. Ce procédé est

(1) *Archiv der naturwissenschaftlichen Landesforschung von Böhmen*, t. 3, partie 5 ; extrait sommaire dans *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 48, p. 95.

très sensible : les moindres traces d'alcali, par exemple, apparaissent sous les formes caractéristiques des fluosilicates.

Dans la suite de son mémoire, l'auteur étudie l'action du chlore sur les minéraux et roches en lamelles minces, les figures obtenues par corrosion, etc., et il décrit divers ustensiles pour les travaux chimico-pédrographiques ; ces parties ne peuvent être résumées brièvement.

A. H.

**Dosage du groupe acétyle au moyen de la magnésie ;
par M. RUGO SCHIFF (1).**

L'auteur décompose les combinaisons qui contiennent le groupe acétyle par la magnésie, et dose à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien la quantité de celle-ci qui est entrée en dissolution.

Pour ces déterminations il faut employer une magnésie pure, obtenue en décomposant le sulfate de magnésie pur par un alcali caustique, en ayant soin d'éviter de mettre un excès de celui-ci ; le précipité est bien lavé et conservé sous l'eau. Cinq grammes de cette pâte sont mélangés avec 1-1,5 grammes du dérivé acétylique, puis additionnés de 80-100 grammes d'eau et chauffés pendant 4-6 heures à 100°.

On évapore jusqu'au tiers, on filtre, on lave avec l'eau, on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque, et on précipite cette solution ammoniacale par le phosphate d'ammoniaque. Le précipité filtré est redissous dans l'acide chlorhydrique, et précipité de nouveau par l'ammoniaque.

Cette méthode donne des résultats satisfaisants, et s'emploie avantageusement quand le titrage au moyen d'un alcali offre des difficultés.

M. B.

Sur une réaction du phénol ; par M. E.-W. DAVY (2).

L'auteur emploie, pour rechercher le phénol, une solution d'acide molybdique dans 10 à 100 parties d'acide sulfurique concentré. On introduit dans une capsule en porcelaine 1 à 2 gouttes du liquide à examiner, et l'on ajoute 3 à 4 gouttes du réactif sulfomolybdique : s'il y a du phénol, il se produit tout de suite une

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1531.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 18, p. 292.

coloration jaune ou jaune-brunâtre, passant rapidement au brun-marron, puis au pourpre. Une douce chaleur accélère la réaction. Si le phénol se trouve en solution étendue, la teinte pourpre est remplacée par une coloration vert-olive, virant rapidement au bleu foncé.

La créosote prend, avec le réactif sulfomolybdique, une coloration rouge-brun. Pour rechercher la présence du phénol dans la créosote, l'auteur recommande d'en dissoudre 5 à 10 gouttes dans 15^{cc} d'eau et de soumettre le liquide à la distillation : la créosote passe avec les premières portions du liquide distillé ; le phénol se trouve dans les suivantes et peut être décelé par le réactif sulfomolybdique. On pourrait reconnaître la présence de 1 % de phénol dans la créosote (1).

A. H.

Sur la recherche du seigle ergoté dans la farine (2).

Le seigle ergoté (*Secale cornutum*) cède à l'alcool ou à l'éther une matière colorante brune, mais le résidu retient une autre matière qui ne devient soluble qu'après addition d'un acide et colore alors le dissolvant en un beau rouge. Cette réaction a été mise à profit pour la recherche du seigle ergoté dans la farine ou dans le pain ; elle constitue en effet la meilleure méthode et donne des résultats concluants à la condition que la proportion de seigle ergoté ne soit pas trop faible. Dans le cas contraire, elle ne suffit pas, car la farine de froment et surtout celle de seigle renferment des matières colorées qui peuvent teinter plus ou moins en rose le dissolvant alcoolique ou étheré. MM. Wolff, E. Hoffmann et Petri ont eu l'idée de recourir, dans ces cas douteux et aussi d'une manière générale, à l'étude spectroscopique de la solution acide. La matière colorante du seigle ergoté possède, en effet, un spectre d'absorption particulier. En solution étherée et concentrée, elle absorbe toute la partie réfrangible au delà de D ; si l'on étend la solution, le spectre s'élargit et

(1) L'auteur ne dit pas dans quelle créosote il recherche ainsi le phénol. La créosote ordinairement employée est celle du goudron de hêtre qui contient normalement du phénol, d'après les travaux de Marasse ; le procédé de l'auteur n'est donc pas applicable dans ce cas.

A. H.

(2) C.-H. Wolff, *Pharmaceutische Zeitung*, t. 23, p. 532 et 694 ; — E. Hoffmann, *ibid.*, t. 23, p. 576, 726 et 742 ; en extrait in *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 48, p. 119 ; — J. Petri, *ibid.*, t. 48, p. 211.

l'on voit apparaître trois bandes d'absorption situées, la première entre D et E (longueur d'onde du milieu 538); la deuxième entre E et F (longueur d'onde du milieu 499); la troisième entre F et G (longueur d'onde du milieu 467). M. Petri a déterminé l'intensité lumineuse de toutes les parties du spectre d'absorption en se servant du spectroscope imaginé par Vierordt; on trouvera dans le mémoire original les chiffres obtenus.

Le spectre d'absorption de la chlorophylle ressemble beaucoup au spectre précédent. Pour éviter toute confusion, et aussi pour éliminer en même temps les matières colorantes de la farine qui, bien que possédant un tout autre spectre, diminuent la sensibilité de la réaction, on peut suivre deux procédés :

1° On traite la farine suspecte par l'éther froid ou par l'alcool bouillant pour dissoudre la majeure partie des matières colorantes de la farine, puis on extrait le résidu avec de l'éther additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique. Le liquide éthéré est examiné au spectroscope. En employant 20 grammes de farine, on peut ainsi constater la présence de $0^{\text{r}},04=0,2\%$ de seigle ergoté.

2° Le procédé suivant indiqué par Hoffmann paraît être encore plus pratique. L'extrait éthéré acide de la farine est agité avec une petite quantité d'une solution de bicarbonate de sodium qui s'empare de la matière colorante du seigle ergoté et se colore en un beau violet; les matières colorantes de la farine restent dans la couche éthérée. Il suffit d'aciduler par l'acide sulfurique le liquide sodique et de l'épuiser par l'éther pour obtenir un liquide rouge propre à l'examen spectroscopique.

Lorsqu'il s'agit de rechercher le seigle ergoté dans du pain, il est nécessaire de laisser ce dernier en contact pendant assez longtemps (vingt-quatre heures), avec l'éther acidulé. A. H.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Sur les propriétés antiseptiques des acides;
par M^{lle} NADINA SIEBER (1).

Les acides possèdent des propriétés antiseptiques très marquées à dose relativement faible; ils retardent considérablement

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 49, p. 433.

ou entravent la putréfaction. L'auteur a cherché à apprécier la grandeur de leur pouvoir antiseptique par une série d'expériences faites avec du pancréas ou de la viande de bœuf. En liqueur acidulée à 0,5 %, la putréfaction est complètement empêchée. Cette proportion suffit lorsqu'on emploie les acides minéraux ou l'acide acétique ; l'acide butyrique est moins actif, l'acide lactique encore moins ; ce dernier se rapproche de l'acide borique qui, en solution à 4 %, n'empêche pas complètement le développement des microbes de la putréfaction. Par leur pouvoir antiseptique, les acides énergiques peuvent être placés à côté du phénol : ils sont peut-être un peu plus actifs que lui.

L'inaltérabilité du suc gastrique et l'absence de toute fermentation putride dans l'estomac, en opposition avec les phénomènes de putréfaction énergique dans le gros intestin, sont dues à la présence de l'acide chlorhydrique dans la sécrétion des glandes pepsiques.

Dans toutes ses expériences, l'auteur a confirmé un fait bien connu, à savoir : que les moisissures apparaissent et prospèrent sur des liqueurs fortement acides.

A. H.

Sur les propriétés antiseptiques du pyrogallol ;

par M. V. BOVET (1).

Voici les conclusions de l'auteur : 1° le pyrogallol, en solution à 1 ou 1,5 % empêche complètement la putréfaction des tissus animaux ; 2° le pyrogallol, en solution aqueuse à 2 ou 2,5 %, mis au contact de substances en pleine putréfaction, tue les bactéries et ôte rapidement à la substance son odeur putride ; 3° le *bacillus subtilis* est tué instantanément lorsqu'il vient au contact d'une solution à 3 % de pyrogallol ; 4° le pyrogallol empêche la fermentation alcoolique (en solution à 2 %) ainsi que le développement des moisissures.

L'auteur termine son mémoire en citant quelques cas de maladies dans lesquels l'emploi de la solution à 2 % de pyrogallol comme topique ou comme liquide d'injection antiseptique a semblé présenter certains avantages.

A. H.

(1) *Lyon médical*, janvier 1879 ; *Journal für praktische Chemie* (2), t. 49, p. 445.

Sur une nouvelle base organique trouvée dans l'organisme animal; par M. Ph. SCHREINER (1).

Dans le courant des vingt-cinq dernières années, plusieurs savants ont décrit des cristaux particuliers, auxquels on avait donné le nom de *cristaux de Charcot*, entre autres dans le sang des leucythémiques, dans du sperme desséché, dans de vieilles préparations anatomiques, etc.

Ces cristaux constituent le phosphate d'une nouvelle base, cristallisé en prismes ou en aiguilles, insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les solutions de sel marin, à peine soluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude, se dissolvant faiblement dans les acides et les alcalis, même dans l'ammoniaque. Les cristaux se colorent en jaune vers 100° et fondent à 170° en se décomposant.

En précipitant ce phosphate par l'eau de baryte et évaporant le liquide filtré, on obtient un sirop, cristallisant sur les bords, à réaction alcaline énergique, insoluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool. Ce liquide, traité par la potasse, dégage de l'ammoniaque; il donne des précipités par le chlorure de zinc, le tannin, les sels de métaux précieux, le phosphomolybdate et le phosphotungstate; enfin, avec l'acide chlorhydrique, il fournit un chlorhydrate soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, cristallisé en prismes et qui possède une composition exprimée par la formule C^3H^5Az, HCl ; il donne des sels doubles avec les chlorures d'or et de platine.

A. P.

Combinaisons des albuminates alcalins avec les terres alcalines et le cuivre; par M. MÖRNER (2).

Si on traite un blanc d'œuf par $\frac{1}{2}$ gramme de potasse, l'albuminate alcalin ainsi obtenu, trituré avec de l'eau et des carbonates alcalino-terreux, dégage de l'acide carbonique et donne une solution claire et un peu jaunâtre. L'ébullition ne la trouble pas; mais on peut la coaguler en chauffant sous pression à un degré qui varie avec la concentration. L'alcool, et mieux,

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 194, p. 68.

(2) *Läkareförenings förhandlingar Upsala*, t. 13, p. 24.

l'alcool éthéré, précipitent l'albuminate calcaire. L'acide carbonique précipite un albuminate presque exempt de chaux, tandis que le bicarbonate calcaire reste dissous.

L'albuminate de chaux, précipité par l'alcool, contient 1,6 à 1,7 % de chaux. Si on le précipite par du chlorure cuivrique, on remplace CaO par CuO, et on a un albuminate renfermant 2,33 % d'oxyde cuivrique. La formule de Lieberkühn en demanderait le double, soit 4,69 %, ce qui viendrait à l'appui de l'hypothèse émise déjà par Lieberkühn à la suite d'études sur les albuminates d'argent et de baryum, et qui consisterait à doubler l'équivalent des albuminates alcalins.

A. P.

Sur la présence d'une matière albuminoïde particulière dans l'urine ; par M. P. FÜRBRINGER (1).

Il y aura bientôt 30 ans que Bence Jones a observé que l'urine peut contenir une matière albuminoïde qui ne se coagule pas par l'ébullition, l'urine étant même fortement acide. L'auteur a observé trois cas analogues. Il s'agit d'urines acides, riches en matière albuminoïde, qui ne présentent, après l'ébullition, qu'un trouble. L'acide nitrique, ajouté en petite quantité, transforme le trouble en un précipité, et il faut un excès de cet acide pour provoquer une coagulation notable. L'acide acétique se comporte différemment : ajouté en faible quantité à l'urine chaude, il produit un abondant précipité floconneux qui se dissout aisément dans un excès d'acide. Lorsqu'on superpose à l'urine une couche d'alcool, il se produit un anneau opalin à la surface de contact ; par le mélange tout le liquide se trouble faiblement et il ne se forme pas de précipité. Il est très probable que les faibles précipités produits par la chaleur, par l'acide nitrique en petite quantité ou par l'alcool, sont dus à la présence d'une faible proportion de sérine, coexistant dans l'urine avec une matière albuminoïde très particulière et beaucoup plus abondante, qui se fait surtout remarquer par sa précipitation par l'acide acétique à l'aide de la chaleur et par sa non-coagulabilité par la chaleur, l'alcool ou l'acide azotique employé en faible proportion. Grâce à ces caractères négatifs, elle a dû souvent passer inaperçue dans les ana-

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 18, p. 306.

lyses d'urine, et il est à recommander de ne jamais omettre l'addition de quelques gouttes d'acide acétique à l'urine bouillante, même dans le cas où la chaleur seule n'a pas donné de précipité.

A. H.

Sur la filtration des solutions d'albumine à travers des membranes animales; par M. RÜNEBERG (1).

Les membranes animales étaient des boyaux, principalement de mouton, frais ou conservés dans l'alcool étendu, et lavés à l'eau distillée ou salée; l'auteur n'a trouvé aucune différence dans l'emploi des tubes ainsi préparés. Les boyaux de mouton sont préférables, à cause de l'épaisseur uniforme de leurs parois et de la surface relativement plus grande qu'ils offrent à la filtration. On les employait montés à la place du tube intérieur, dans une sorte de réfrigérant de Liebig.

Quand le boyau est rempli du liquide à filtrer, il est facile de faire varier la pression dans son intérieur et sur ses parois latérales, en élevant ou en abaissant le réservoir du liquide; un manomètre indique la pression, et on règle l'écoulement au moyen d'une pince à vis. On pèse le liquide qui a filtré.

L'auteur n'a pas eu de résultats concordants. La pression rend les boyaux imperméables, et dès qu'elle diminue, ils rentrent en possession de leur pouvoir filtrant. Le rapport de ce dernier avec la pression n'est pas régulier, mais la teneur en albumine du liquide filtré paraît augmenter ou diminuer en même temps que sa quantité.

A. P.

Sur la fermentation; par M. J. SCHIEL (2).

L'auteur a constaté qu'il suffit de faire passer un courant de deux éléments Bunsen dans une solution sucrée additionnée de phosphate d'ammoniaque, de jus de viande et de levure, pour empêcher toute formation de bactéries, sans entraver le phénomène de la fermentation. L'examen microscopique du liquide fermenté n'a pas fait observer le moindre mouvement de bactéries.

T. S.

(1) *Archiv. der Heilkunde*, t. 18, p. 1.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 508.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur la préparation du sodium et de l'aluminium dans le convertisseur Bessemer.

D'après les essais de M. W.-P. Thompson, il y aurait avantage à préparer le sodium et l'aluminium au moyen du convertisseur Bessemer ; ce même procédé conviendrait également à la préparation des autres métaux difficilement réductibles, tels que le calcium, le strontium, le baryum, le magnésium. H. D.

Fabrication du phosphore.

(Brevet anglais 49, janvier 1879.)

Le phosphate est décomposé par la silice, et l'acide phosphorique par le charbon ; on opère cette dernière décomposition non dans une cornue, mais dans un four à soufflerie, qui permet une économie de combustible. A cet effet, on dispose dans un haut-fourneau de 8-14 mètres de hauteur, dont le gueulard est muni d'une fermeture, des couches alternatives de coke ou de charbon, et d'un mélange de charbon, de quartz ou de silicates acides avec des phosphates terreux (apatite, coprolithes, os). Les gaz de la combustion et les vapeurs de phosphore sont conduits, par un tuyau latéral et situé à la partie supérieure du fourneau, dans un appareil réfrigérant consistant en une série de tubes et muni d'une fermeture hydraulique.

Pour la réussite de l'opération, il est nécessaire de façonner en briques le mélange intime des divers matériaux. H. D.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 25 JUIN 1880.

Présidence de M. Friedel.

La Société reçoit :

Traité de chimie organique, par M. ALEXEÏEF (en langue russe).

MM. BILLAUDOT, ingénieur, 2, avenue Mélanie, à Bellevue ;

JOUDRAIN, manufacturier, place Jeanne-d'Arc ;

LACHARTRE (Paul), pharmacien, 7, rue de Passy ;

RAYNAUD, 100, route de Flandre, à Pantin,

sont nommés membres résidants.

M. L. VARENNE expose ses recherches sur la passivité du fer, et met sous les yeux de la Société les appareils dont il s'est servi.

M. MOISSAN rend compte des observations qu'il a faites sur le sesquioxyle de chrome, et indique un mode de préparation des acides sélénhydrique et bromhydrique, consistant dans l'action du sélénium et du brome, sur des carbures d'hydrogène bouillant à très haute température.

M. LAIBLIN a étudié quelques dérivés bromés de la nicotine et de l'acide nicotique.

M. WURTZ annonce que M. Le Bel est parvenu à décomposer le propylglycol ordinaire, qui renferme ce qu'il appelle un carbone asymétrique, par la fermentation, et qu'il a obtenu un propylglycol exerçant le pouvoir rotatoire à gauche.

M. Hanriot présente un travail de M. DOASSANS sur la thalictrine.

M. HANRIOT a étudié un principe retiré du thalictrum macrocarpum.

M. FRIEDEL a obtenu un isomère de la trichlorhydrine déjà

130 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

connu, celui qui bout à 137°, en soumettant le chlorure de propylidène à l'action du chlore au soleil.

M. COLSON s'est occupé de l'action du soufre naissant sur l'eau.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Quelques remarques sur la densité de vapeur de l'iode;
par M. J.-M. CRAFTS.

M. Victor Meyer vient de publier une nouvelle série (1) de déterminations de la densité de vapeur de l'iode, dans laquelle il rend compte d'une comparaison qui a été faite entre sa manière d'opérer et celle adoptée par M. Fr. Meier et moi. Nous avons obtenu deux séries de résultats : l'une inexacte, en opérant en vases ouverts ; l'autre, que nous croyons exacte, faite en appareil fermé dès le commencement de l'expérience. Nous avons critiqué minutieusement les causes d'erreur existant dans la première série de nos propres déterminations et nous avons supposé que M. Meyer avait pu commettre les mêmes erreurs, ce qui aurait expliqué, en partie, le manque d'accord entre ses résultats déjà publiés et notre dernière série. Il a été aussi question de la détermination de température ; nous sommes d'accord à présent sur ce dernier point, de sorte que les dernières déterminations de M. Meyer paraissent strictement comparables avec les nôtres, et nos résultats coïncident aux plus basses et aux plus hautes températures ; mais, vers 1000°, M. Meyer trouve la densité de vapeur de l'iode égale à 5,76 6,16, comme dans ses déterminations précédentes. Nous admettons une densité d'environ 7,0 à cette même température. Il faut évidemment chercher une explication de ces différences dans les variations dans la manière d'opérer, mais les faits ne me paraissent pas en suggérer une qui serait satisfaisante, et je dois attendre dans l'espérance que de nouvelles expériences viendront jeter plus de lumière sur la question. Si je

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 13, p. 1010 et 1103.

l'aborde aujourd'hui, c'est uniquement pour essayer de préciser les conditions, qui pourraient être les plus favorables à son étude.

Je me mets volontiers d'accord avec M. Meyer pour attacher peu d'importance, dans les expériences, aux erreurs pouvant venir de l'attraction capillaire dans un tube étroit, dans les conditions spéciales qu'il a définies ; mais elles ne me semblent pas absolument indignes d'attention, et le développement algébrique de sa formule (1) n'est pas, en théorie, une réponse à notre critique, qui est fondée sur une *variation* de la pression, par suite de la résistance capillaire, variation qui survient pendant une expérience et qui, par conséquent, fournit deux valeurs différentes qui ne pourraient pas être éliminées de l'équation de M. Meyer. L'expérience du transvasement d'une quantité d'air dans un appareil monté suivant les indications de M. Meyer (2), sert parfaitement à établir ce point et fournit une mesure très approximative de l'erreur qui aurait été commise, si nous avions adopté ce système dans nos expériences, c'est-à-dire une erreur de 0,35 à 0,5^{cc}. En effet, dans l'appareil employé par M. Fr. Meier et moi, le cylindre qui nous a donné les meilleurs résultats avait une capacité de 150^{cc} et une tige de 3 à 4 ^{mm} de diamètre intérieur. Le bouchon ne déplace que 0,02 à 0,03^{cc}, ce qui, sur un volume de 150^{cc}, augmente la pression d'une manière inappréciable. Ainsi, la pression initiale dépasse de très peu celle de l'atmosphère dans notre appareil : on laisse vaporiser une quantité pesée de substance, qui doit expulser une quantité d'air équivalente au volume occupé par sa vapeur, *sous la pression initiale*. Si l'on interpose une résistance qui équivaut, comme on l'a démontré, à une colonne d'eau de 6 à 10 centimètres de hauteur, une partie de l'effet est absorbé pour vaincre cette résistance, en augmentant la pression sur l'air et les vapeurs, et la quantité d'air qui sort ne permet pas de calculer la densité de vapeur.

Il est évident que la perte dépend des volumes relatifs du cylindre et du gaz qui en sort, et aussi la dilatation du gaz dans le cylindre, à une haute température, diminue l'erreur ; mais dans

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 43, p. 1106.

(2) On verra plus loin que la grandeur du bouchon est indifférente : il s'agit seulement ici de la manière de recueillir les gaz en les faisant passer à travers un tube capillaire plongeant dans l'eau.

nos expériences, elle ne pourrait jamais devenir inappréciable. M. Meyer se sert d'un appareil à tige élargie à son extrémité supérieure, et d'un plus grand bouchon, de sorte qu'il déplace, en mettant le bouchon, assez d'air pour vaincre la résistance capillaire et établir une pression initiale à peu près égale à la pression finale; mais on n'a qu'à regarder les mouvements de la colonne d'eau dans le tube capillaire pour voir que la pression ne reste pas absolument constante, et l'eau ne se déplace pas assez facilement pour donner des indications sensibles de changements de température. M. Meyer a prouvé qu'il a réduit l'erreur à une très petite quantité dans sa manière d'opérer, et on a déjà reconnu à son admirable méthode l'avantage d'une grande simplicité et d'une manipulation très facile; mais dans les essais de contrôle qui nous occupent, les plus petites erreurs peuvent avoir des conséquences et aussi il me paraît que dans l'appareil de M. Meyer, on perd l'avantage important de pouvoir diminuer le volume de l'appareil qui sort du fourneau, en employant un ajustage en verre aussi petit que possible, avec un très petit bouchon (1). Ceci m'amène à considérer les moyens qui ont été proposés par plusieurs savants pour fermer l'appareil avant de laisser tomber la substance; ils ont tous l'inconvénient d'augmenter le volume nuisible de l'appareil, et après les avoir employés tous, je donne la préférence, excepté dans des cas spéciaux (comme celui du brome, par exemple), au petit outil représenté dans le dessin d'une communication précédente. Quand on emploie les autres, on est obligé d'attendre plus longtemps avant que l'appareil ait repris une température constante. On doit toujours se servir de joints en caoutchouc noir, liés avec du fil de cuivre, et on se convaincra facilement qu'un appareil bien monté tient le vide pendant longtemps.

On espère pouvoir démontrer plus tard que la forme de l'appareil proposé par moi, pour prendre les densités des gaz permanents, et par M. Fr. Meier et moi, pour la densité de l'iode, est bien adaptée à étudier des densités sous des pressions autres que celle de l'atmosphère, et aussi à suivre la marche d'une diminu-

(1) L'emploi d'un tube en U pour recevoir le gaz, a aussi l'avantage de supprimer toute correction pour le volume d'air déplacé par le bouchon. On se borne à lire le niveau du liquide au commencement et à la fin de l'expérience.

tion de volume, phénomènes qui ne peuvent pas être observés avec l'appareil de M. Meyer.

La discussion de la valeur de l'erreur provenant de l'air qui entre au moment de laisser tomber la substance dans un cylindre ouvert a peu d'importance aujourd'hui, puisque tout le monde est d'accord pour opérer en cylindre fermé. Je me borne à dire que mes expériences ont été faites avec la substance pesée dans des vases en verre, en platine, en argile et en porcelaine émaillée (1), de longueurs très différentes, et de diamètres variant de 1 à 6 millimètres, quelques-uns entièrement remplis de la substance, la plupart seulement remplis à moitié ou aux deux tiers, quelques-uns ouverts, d'autres fermés, et jamais je n'ai manqué d'observer une différence de résultat, suivant que le cylindre en porcelaine était ouvert ou fermé avant de laisser tomber la substance. En employant un cylindre fermé en communication avec un tube en U pour recevoir le gaz, on observe avec une parfaite régularité une aspiration qui fait monter la colonne d'eau au moment où le vase contenant la substance tombe, et ce mouvement est suivi immédiatement d'un mouvement en sens contraire, qui indique l'augmentation de volume par suite de la volatilisation de la substance.

M. Meyer, en répétant ces expériences, a observé une différence suivant que le vase est partiellement vide ou entièrement rempli de la substance, ce dont j'ignore la cause ; ce qui est plus important, il a réussi à obtenir des résultats identiques en opérant en cylindre ouvert ou fermé, ce qui n'a jamais été possible dans mes expériences. Est-ce que la forme évasée de la partie supérieure de l'appareil de M. Meyer, change les conditions qui règlent l'entraînement de l'air ? Est-ce que la plus grande longueur de cette partie permet de poser le bouchon avant que la substance n'arrive dans la partie chaude de l'appareil ?

Nous avons supposé que l'entrée de l'air pourrait être due principalement à l'introduction d'une masse froide dans le cylindre chauffé. Est-ce qu'une main plus habile a posé le bouchon plus vite que nous n'avons pu le faire ? Ce sont des questions qui ne méritent pas d'être discutées, une fois qu'une nouvelle manière d'opérer leur ôte toute importance pratique.

(1) J'ai trouvé très commode des vases en porcelaine émaillée de 3 millimètres de diamètre extérieur et de 1 millimètre de diamètre intérieur.

Puisque M. Victor Meyer n'admet pas l'identité de conditions que nous avons supposée possible entre ses expériences et celles qui avaient donné à M. Fr. Meier et à moi des résultats inexacts, je n'ai aucune explication à offrir de notre manque d'accord, et je peux seulement dire que les particularités qui me frappent dans la dernière série de M. Meyer, et qui la distinguent de la nôtre, sont dans le mode de préparer l'iode et dans la manière de chauffer. Dans la précédente communication, nous avons dit que des impuretés dans l'iode doivent jouer un très petit rôle dans ces expériences, et il ne reste que des différences dans la manière de chauffer pour expliquer les différences des résultats ; j'espère que de nouvelles expériences me permettront de discuter cette question plus utilement qu'il ne serait possible à présent. Le dessin publié dans notre précédente communication explique suffisamment notre appareil de chauffage pour les températures supérieures à 800 ou 900°, dans lequel le cylindre en porcelaine est entouré d'un moufle composé de deux creusets. Je crois que cette disposition offre les meilleures garanties pour la distribution égale de la chaleur dans le cylindre en porcelaine, et elle a aussi l'avantage de conserver la surface de l'émail en parfait état et d'éviter l'opération ennuyeuse du chauffage préalable du cylindre dans un fourneau à part.

L'emploi d'un bain de plomb a des avantages considérables, mais dès que la température dépasse 700°, l'oxyde de plomb à la surface dissout l'oxyde de fer aussitôt qu'il se forme, et les appareils en fer sont vite rongés.

La grande dimension du fourneau que nous avons employé contribue à l'égale distribution de la chaleur. Il a à peu près le double de la capacité de celui de M. Meyer. Les dimensions de la partie que M. Meyer appelle le moufle, et qui est l'intérieur des deux parois du fourneau, a 275 millimètres de hauteur, et 145 millimètres de largeur, et la distance mesurée de la partie inférieure de cet espace jusqu'au couvercle, est de 310 millimètres.

Pour contrôler ses résultats, M. Meyer a fait une série de déterminations de la densité de vapeur du mercure (1) et il conclut

(1) Je n'ai trouvé aucune détermination à de hautes températures de la densité de vapeur du mercure, par une méthode indépendante, et même si cette détermination avait été faite, elle ne servirait pas nécessairement à contrôler la densité de vapeur d'un corps capable de se dissocier avec la tem-

à l'exactitude de sa méthode, parce que le mercure lui donne des chiffres qui correspondent avec une hypothèse très probable, qui fixe d'avance une densité théorique. Un savant de la plus grande autorité en cette matière, applique un raisonnement semblable⁽¹⁾ aux déterminations faites par M. Fr. Meier et par moi, et les trouve concordantes avec les autres faits connus, ce qui, certainement, ajoute à leur valeur ; mais le meilleur contrôle me paraît l'étude minutieuse des faits, et je me propose d'isoler autant que possible, pour les étudier séparément, tous les phénomènes qui accompagnent la production de ces densités anormales, et j'espère pouvoir arriver en commun, avec M. Meyer, à des conclusions définitives.

Action de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent et sur l'argent métallique ; par M. BERTHELOT.

1. La Chimie offre peu de réactions plus étranges que celle de l'oxyde d'argent sur l'eau oxygénée : l'un et l'autre de ces corps perdant, dit-on, son oxygène, et l'argent libre étant régénéré. Cette réaction a été attribuée jusqu'ici à quelque mystérieuse action de présence. J'ai été conduit à en reprendre l'étude, à la suite de mes recherches, récemment publiées, sur la décomposition de l'eau oxygénée en présence des alcalis, et je suis arrivé à des résultats inattendus.

2. On ne saurait révoquer en doute la réduction de quelque dose d'oxyde d'argent, le métal réduit pouvant être isolé, en dissolvant l'excès d'oxyde inaltéré par un acide étendu. La poudre impalpable que l'on obtient ainsi est bien de l'argent pur, comme je l'ai vérifié par l'analyse.

3. Mais le volume de l'oxygène dégagé est précisément égal à

température ; une erreur, par exemple, dans l'estimation de la température, serait sans importance dans le cas d'une densité invariable, tandis que les résultats seraient faux si la densité variait avec la température, et nous savons trop peu encore sur ce sujet pour être bien sûrs que d'autres causes semblables ne puissent agir pour vicier la comparaison.

⁽¹⁾ Nous nous étions proposé, une fois que les courbes de variation de densité du brome et de l'iode seraient bien établies, de calculer par la formule bien connue de M. Naumann, la marche de ce phénomène, en suivant l'hypothèse proposée par nous, d'une dissociation en $I + I$, mais nous sommes bien aise d'apprendre que ce savant distingué a bien voulu s'occuper lui-même de ce sujet.

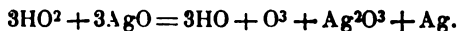
celui que peut fournir l'eau oxygénée, contrairement à l'opinion reçue jusqu'à ce jour. Il en est ainsi du moins avec l'eau oxygénée assez étendue pour ne pas donner lieu à des élévations de température locales, et capables de détruire par elles-mêmes l'oxyde d'argent.

Le volume de l'oxygène dégagé est indépendant de la dose d'oxyde d'argent : il a été trouvé le même, soit avec un grand excès d'oxyde, soit avec des doses égales à $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \frac{1}{5}, \frac{1}{10}$ et même $\frac{1}{20}$ d'équivalent, par rapport au poids de l'eau oxygénée.

4. Ainsi, la matière qui subsiste après la réaction renferme la totalité de l'oxygène et de l'argent contenus dans l'oxyde d'argent primitif : mais la répartition de ces éléments a été changée sous l'influence du bioxyde d'hydrogène, de façon à représenter un mélange mécanique (séparable par lévigation) dans lequel un tiers de l'argent est libre, d'après mes analyses, et un tiers de l'oxygène combiné forme un sesquioxyde, dont les acides le dégagent à l'état de liberté :



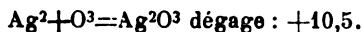
Cette réaction a lieu sur la totalité, tant que le poids de l'oxyde d'argent est inférieur à l'équivalent de l'eau oxygénée. Au-dessus, l'excès d'oxyde d'argent demeure inaltéré. Dans tous les cas, la totalité de l'eau oxygénée est détruite, d'après l'équation suivante :



5. Le sesquioxyde d'argent se présente en flocons noirs, tout à fait distincts de l'oxyde brun ordinaire. Les acides étendus l'attaquent à froid, en formant une émulsion brune qui traverse les filtres ; mais ils ne tardent pas, surtout à chaud, à le dissoudre en dégageant de l'oxygène, et en régénérant des sels d'argent ordinaire. L'acide chlorhydrique le change peu à peu en chlorure, en dégageant de l'oxygène gazeux, et sans que la liqueur filtrée retienne ni eau oxygénée, ni composé oxydant capable d'agir sur l'iodure de potassium. Séché même à froid sur l'acide sulfurique, le sesquioxyde d'argent perd son oxygène excédant. Il attire l'acide carbonique de l'air, en se changeant en carbonate ordinaire.

Cet oxyde est probablement le même qui se développe dans la réaction de l'ozone sur l'argent humide et sur l'oxyde d'argent ordinaire :

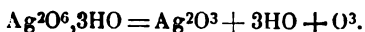
J'ai mesuré la chaleur de formation



6. Si nous nous reportons maintenant à la réaction de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent, nous sommes conduits à l'expliquer par la formation d'un premier composé dérivé de ces deux corps, tel que $\text{Ag}^2\text{O}^3, 3\text{HO}^2$ ou plutôt $\text{Ag}^2\text{O}^6, 3\text{HO}$. Ce corps est formé avec séparation d'argent métallique, à équivalents égaux,



mais ce premier composé se détruit aussitôt, à la façon du peroxyde cité plus haut, en eau, sesquioxyde, oxygène,



L'existence réelle d'un premier composé est facile à apercevoir lorsqu'on prend, à une température voisine de zéro, l'eau oxygénée mélangée d'azotate d'argent et qu'on y verse goutte à goutte une solution alcaline. Il se produit d'abord un précipité brun, sans dégagement gazeux ; mais, au bout de quelques secondes, l'effervescence se déclare, l'oxygène se dégage et la masse noircit de proche en proche. Ce composé initial est trop instable pour avoir pu être isolé.

Si l'oxyde d'argent est en excès, tout en reste là ; mais s'il y a, au contraire, un excès d'eau oxygénée, l'action se renouvelle, parce que le sesquioxyde agit à son tour sur l'eau oxygénée pour reproduire la combinaison $\text{Ag}^2\text{O}^6, 3\text{HO}$, laquelle se décompose encore, et ainsi de suite indéfiniment, jusqu'à destruction totale de l'eau oxygénée.

7. La même théorie rend compte de la décomposition de l'eau oxygénée au contact de l'argent métallique. On sait que cette action est surtout vive avec l'argent très divisé, tel que celui qui résulte de la réduction antérieure de l'oxyde d'argent par l'eau oxygénée. Mais ce n'est pas là une action de présence, comme on l'avait supposé jusqu'ici ; car l'argent s'oxyde partiellement dans la réaction. Je m'en suis assuré, en purifiant l'argent précipité, à l'aide d'une ébullition réitérée avec l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'il ne lui abandonne plus rien. Si on le fait agir alors sur l'eau oxygénée qu'il décompose avec effervescence, on peut constater au moyen de l'acide sulfurique une régénération notable d'oxyde d'argent. L'argent absolument pur, pris en

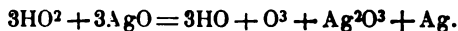
celui que peut fournir l'eau oxygénée, contrairement à l'opinion reçue jusqu'à ce jour. Il en est ainsi du moins avec l'eau oxygénée assez étendue pour ne pas donner lieu à des élévations de température locales, et capables de détruire par elles-mêmes l'oxyde d'argent.

Le volume de l'oxygène dégagé est indépendant de la dose d'oxyde d'argent : il a été trouvé le même, soit avec un grand excès d'oxyde, soit avec des doses égales à $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \frac{1}{5}, \frac{1}{10}$ et même $\frac{1}{20}$ d'équivalent, par rapport au poids de l'eau oxygénée.

4. Ainsi, la matière qui subsiste après la réaction renferme la totalité de l'oxygène et de l'argent contenus dans l'oxyde d'argent primitif : mais la répartition de ces éléments a été changée sous l'influence du bioxyde d'hydrogène, de façon à représenter un mélange mécanique (séparable par lévigation) dans lequel un tiers de l'argent est libre, d'après mes analyses, et un tiers de l'oxygène combiné forme un sesquioxyde, dont les acides le dégagent à l'état de liberté :



Cette réaction a lieu sur la totalité, tant que le poids de l'oxyde d'argent est inférieur à l'équivalent de l'eau oxygénée. Au-dessus, l'excès d'oxyde d'argent demeure inaltéré. Dans tous les cas, la totalité de l'eau oxygénée est détruite, d'après l'équation suivante :



5. Le sesquioxyde d'argent se présente en flocons noirs, tout à fait distincts de l'oxyde brun ordinaire. Les acides étendus l'attaquent à froid, en formant une émulsion brune qui traverse les filtres ; mais ils ne tardent pas, surtout à chaud, à le dissoudre en dégageant de l'oxygène, et en régénérant des sels d'argent ordinaire. L'acide chlorhydrique le change peu à peu en chlorure, en dégageant de l'oxygène gazeux, et sans que la liqueur filtrée retienne ni eau oxygénée, ni composé oxydant capable d'agir sur l'iodure de potassium. Séché même à froid sur l'acide sulfurique, le sesquioxyde d'argent perd son oxygène excédant. Il attire l'acide carbonique de l'air, en se changeant en carbonate ordinaire.

Cet oxyde est probablement le même qui se développe dans la réaction de l'ozone sur l'argent humide et sur l'oxyde d'argent ordinaire :

avec l'élévation de la température et elle devient explosive un peu au-dessus de 100°. Les lavages la précipitent également, l'eau enlevant peu à peu de l'azotate d'argent.

4. L'analyse du composé, très récemment préparé, a fourni :

	Analyse.	Formule.
Ag.....	76,5	76,3
O (1) excédant.	8,9	9,0
HO (2).	1,3	1,3
Az (3).....	1,9	2,0
O (de AgO et AzO ⁶ Ag).	11,4	11,4
	100,0	100,0

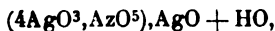
5. A mesure qu'on s'éloigne du moment de la préparation, la dose d'argent s'accroît, comme je l'ai vérifié ; la composition du corps se rapprochant de celle qui répondrait à AzO⁶Ag + 4AgO, lequel fournirait : Ag=85,1 ; Az=2,2 ; O excédant nul.

Cette décomposition lente explique les résultats observés par les savants qui ont étudié précédemment le composé. M. Fischer (4), qui avait séché le corps à 35°, a obtenu Ag=78,9 ; M. Mahla (5), qui avait purifié son corps par un lavage prolongé (autre cause d'altération), a trouvé Ag = 81,2. Les doses d'oxygène excédant qu'ils ont déterminées, l'un par différence, l'autre au moyen de l'acide oxalique, se sont élevées seulement à 6,1 pour le premier, à 5,0 pour le second ; au lieu de 8,9 que j'ai obtenu effectivement, sous forme gazeuse et en nature, sans chauffer le corps au-dessus de 112°. C'est en raison de cette perte d'oxygène que le corps avait été représenté jusqu'ici par du bioxyde d'argent associé à l'azotate.

6. En réalité, c'est un tritoxyle qui est uni à l'azotate d'argent



ou plus probablement le sel d'argent d'un acide argento-azotique



(1) C'est l'oxygène qui excède la composition de l'oxyde d'argent et de l'azotate. Il a été dosé en volume, après avoir été dégagé comme il a été dit.

(2) Recueillie dans un tube à ponce sulfurique.

(3) Dosé en volumes, en décomposant le corps par le cuivre métallique.

(4) *Journal für praktische Chemie* t. 33, p. 237.

(5) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. 82, p. 295 ; 1852.

acide complexe, analogue aux acides phosphomolybdiques $5\text{MO}^3, \text{PO}^5$ et $20\text{MO}^3, \text{PO}^5$ de M. Debray (1) et aux acides silicungstiques de M. de Marignac.

La réalité de telles combinaisons et leur vrai caractère avaient été méconnus jusqu'à ces dernières années.

7. Elle paraît impliquer ici un générateur plus simple, le trioxyde d'argent, AgO^3 ou Ag^2O^6 , non isolé jusqu'à présent. Ce corps est probablement identique avec le dérivé du sesquioxyde d'argent et de l'eau oxygénée: $\text{Ag}^2\text{O}^3 + 3\text{HO}^2$ ou plutôt $\text{Ag}^2\text{O}^6 + 3\text{HO}$, dont j'ai admis l'existence transitoire dans ma note précédente, lequel paraît être le point de départ de la décomposition continue de l'eau oxygénée au contact de l'oxyde d'argent ou de l'argent lui-même.

Observations sur la décomposition du permanganate de potasse par l'eau oxygénée; par M. BERTHELOT.

1. Cette réaction est des plus singulières: en effet, les deux composés, mis en présence dans une liqueur fortement acide, se décomposent réciproquement et perdent tout leur oxygène actif, en étant ramenés l'un et l'autre à l'état de protoxyde (2). La découverte de ce fait intéressant, due à M. Brodie, a donné lieu à des théories diverses sur la polarité réciproque des atomes. Je me bornerai à montrer que la réaction du permanganate de potasse sur l'eau oxygénée est due, comme la plupart des réactions de ce genre, à la formation d'un composé instable, composé dont la destruction spontanée explique le dégagement d'oxygène consécutif.

2. Le point de départ de mes essais est tiré d'une expérience remarquable de M. P. Thénard, expérience publiée en 1872 (3), et sur laquelle il n'est pas revenu depuis.

(1) *Comptes rendus*, t. 66, p. 715.

(2) Dans des liqueurs neutres ou alcalines, la décomposition est moins simple, l'eau oxygénée étant détruite, tandis que l'acide permanganique est réduit à l'état de bioxyde ou plutôt d'un oxyde intermédiaire. La formation d'un tel oxyde s'explique parce que le protoxyde n'étant pas changé en sel par la présence d'un acide, demeure uni avec une portion de l'oxygène. Le peroxyde de manganèse détermine d'ailleurs la décomposition continue de l'eau oxygénée, en vertu de quelque mécanisme analogue à celui qui préside à la réaction de la baryte et des alcalis peroxydés, d'après l'une de mes Notes précédentes.

(3) *Comptes rendus*, t. 75, p. 177; 1872.

L'expérience consiste à mêler l'eau oxygénée et le permanganate, en solutions acides, au sein d'un mélange réfrigérant : le mélange se décolore aussi bien qu'à la température ordinaire, mais avec cette différence que l'oxygène ne se dégage pas, tant que la liqueur demeure refroidie. Voici quelques détails plus circonstanciés.

3. Je prends une dissolution de permanganate de potasse, contenant 20 grammes de ce sel par litre, et je la mélange peu à peu avec son volume d'une solution d'acide sulfurique de densité égale à 1,737 ($\text{SO}^4\text{H} + 3\text{HO}$ à peu près), en évitant tout échauffement notable.

La liqueur se conserve pendant quelques heures sans altération (1). Elle peut être refroidie à -12° et au-dessous sans se congeler.

J'ai aussi remplacé, dans le même but, l'acide sulfurique par l'acide azotique pur, $\text{AzO}^6\text{H} + 4\text{HO}$, bien exempt d'acide nitreux. La liqueur obtenue résiste également à la congélation. D'autre part, j'ai pris une liqueur renfermant 5^{gr},3 d'eau oxygénée au litre, avec une trace d'acide sulfurique (0^{gr},15 par litre). J'ai encore opéré avec une liqueur contenant 3^{gr},5 d'eau oxygénée, et une trace d'acide chlorhydrique (0^{gr},009 par litre). L'une et l'autre ont été mélangées séparément : d'un côté avec leur volume de l'acide sulfurique précédent ($\text{SO}^4\text{H} + 3\text{HO}$), d'un autre côté avec leur volume d'acide azotique pur ($\text{AzO}^6\text{H} + 4\text{HO}$).

Toutes ces liqueurs sont placées dans des ballons séparés, au sein d'un grand mélange réfrigérant, et refroidies jusqu'à ce que leur température intérieure ait atteint -12° . A ce moment, on prélève un certain volume de la solution d'eau oxygénée, on le place dans un ballon séparé, puis on y verse, d'abord rapidement, puis goutte à goutte, la solution refroidie du permanganate (renfermant le même acide que la solution d'eau oxygénée), jusqu'à ce que celle-ci cesse de se décolorer. On a aussi opéré les mélanges dans un ordre inverse. Dans tous les cas, le mélange se décolore, lorsqu'il est fait dans des proportions telles que les deux composants, eau oxygénée et acide permanganique, ren-

(1) Au bout d'un jour l'acide permanganique est changé en sulfate manganique. Le mélange de permanganate et d'acide azotique dépose de même, de l'oxyde manganique.

ferment la même dose d'oxygène disponible (1). Cette décoloration a lieu *sans qu'il se produise d'effervescence*. Si le ballon est retiré du mélange réfrigérant, il ne tarde pas à s'y développer une vive ébullition. La liqueur, une fois ramenée à la température ordinaire, n'agit plus ni sur le permanganate de potasse, ni sur l'iodure de potassium, ni sur l'acide sulfureux. Elle retient cependant encore une dose notable d'oxygène dissous, qui se dégage par l'agitation, à la façon d'un gaz en solution sursaturée.

4. Il résulte de ces faits que la réaction du permanganate de potasse sur l'eau oxygénée, dans des liqueurs fortement acides, donne naissance à un composé incolore, stable à -12° dans le milieu où il s'est produit, mais qui se détruit en dégageant de l'oxygène, dès qu'il est ramené à la température ordinaire. Les deux composants se forment suivant une proportion telle qu'ils contiennent l'un et l'autre la même dose d'oxygène actif, et la totalité de cet oxygène se dégage pendant le réchauffement.

5. Quelle est la nature de ce composé instable et suroxydé? Dérive-t-il du manganèse? ou bien de l'acide étranger, c'est-à-dire de l'acide sulfurique? ou bien de l'eau oxygénée elle-même? Serait-ce tout simplement de l'ozone qui demeurerait dissous à basse température? C'est ce que je vais examiner.

1^o Le caractère incolore du composé et l'absence de recoloration des produits observés pendant la période de sa destruction paraissent exclure l'existence de tout composé suroxydé du manganèse. Un tel composé devrait d'ailleurs renfermer une dose d'oxygène double de celle de l'oxygène disponible de l'acide permanganique, $Mn^2O^7 + O^5$, proportion invraisemblable.

2^o J'avais pensé d'abord à l'acide persulfurique. Cette conjecture paraissait confirmée par le fait que l'acide persulfurique, sans action sur le permanganate de potasse lorsqu'il est étendu, le décompose au contraire rapidement, lorsqu'il se trouve dissous dans l'acide sulfurique convenablement concentré, tel que $SO^4H + 3HO$. La destruction a lieu, même avec des liqueurs refroidies à -12° , ce qui la rapproche des observations précédentes. Mais, en poussant plus loin la vérification, je m'aperçus que la décomposition de l'acide persulfurique par l'acide per-

(1) C'est-à-dire l'eau oxygénée se résolvant en eau et oxygène, l'acide permanganique (en présence de l'autre acide) se résout en sel de protoxyde de manganèse et oxygène.

manganique dans les mélanges réfrigérants est plus lente que celle de l'eau oxygénée. Les liqueurs formées avec l'acide persulfurique, retirées du mélange réfrigérant, sont effervescentes comme les liqueurs d'eau oxygénée ; mais, une fois ramenées à la température ordinaire, elles retiennent encore une dose notable d'acide persulfurique, susceptible de précipiter l'iode de l'iodure de potassium. La différence est rendue plus nette encore, si l'on étend les solutions refroidies avec 8 à 10 volumes d'eau pure mêlée de glace, ce qui en maintient la température vers 0°. De telles liqueurs, une fois diluées, ne retiennent aucune trace de composé oxydant, lorsqu'elles dérivent de l'eau oxygénée ; tandis qu'elles en conservent, lorsqu'elles résultent de l'acide persulfurique. L'eau oxygénée n'est donc pas transformée en acide persulfurique dans ces conditions. Cependant la similitude des réactions des deux systèmes porte à croire qu'il se forme dans les deux cas, avec une vitesse inégale d'ailleurs, un même composé instable, lorsque l'eau oxygénée et l'acide persulfurique, pris séparément, sont mélangés à l'acide permanganique, en présence d'une dose considérable d'acide sulfurique. J'ajouterai enfin que le même composé prend naissance en présence de l'acide azotique : ce qui exclut la nécessité d'une formation, même transitoire, d'acide persulfurique.

3° Les liqueurs contiennent-elles de l'ozone condensé, ou plutôt dissous ? Le gaz qui s'en dégage possède en effet une forte odeur d'ozone ; mais sa richesse n'est pas ce qu'exigerait cette hypothèse, car elle n'approche pas de celle de l'oxygène modifié par l'effluve. La formation de l'ozone semblerait d'ailleurs exiger que l'un des deux agents oxydants fournit deux fois plus d'oxygène que l'autre ($O^2 + O = Oz$), tandis que le permanganate et l'eau oxygénée concourent pour des doses égales d'oxygène.

J'ajouterai enfin, ce qui est décisif, que l'ozone est à peu près insoluble dans l'eau. Cette question est controversée depuis longtemps. Pour l'éclaircir j'ai fait barboter dans 10^{cc} d'eau un gaz renfermant 60 milligrammes d'ozone au litre ; puis l'eau, transvasée à deux reprises pour la séparer de son atmosphère, a été agitée avec de l'éther, et l'on a ajouté un peu d'acide chromique : il ne s'est pas produit d'acide perchromique bleu : ce qui prouve l'insolubilité à peu près complète de l'ozone.

4° On est ramené ainsi à l'hypothèse d'un *tritoxyle d'hydrogène*, HO^3 , résultant de l'oxydation de l'eau oxygénée par le per-

manganate de potasse, c'est-à-dire produite par une réaction régulière, dans laquelle les deux substances concourent, chacune pour une dose égale d'oxygène. Ce corps serait analogue à divers suroxydes et acides métalliques, ainsi qu'au trisulfure d'hydrogène HS^3 , déjà connu. La formation d'un tel composé me paraît l'interprétation la plus probable des faits observés ; mais le corps formé dans les conditions précédentes est si instable, qu'il n'a pas été possible de l'isoler.

Réponse aux observations faites par M. A. Gautier à propos de notre travail sur le cyanure de méthyle ; par MM. Camille VINCENT et B. DELACHANAL.

Dans le numéro du 5 juin du *Bulletin* (t. 33, page 515), se trouve une note de M. A. Gautier, relative à un mémoire que nous avons publié récemment dans le même recueil. Nous croyons nécessaire d'y répondre, car elle nous semble de nature à faire supposer que le problème que nous y étudions était déjà résolu avant nos recherches.

Le cyanure de méthyle a été jusqu'à ces derniers temps, un produit rare et laborieux à préparer. Un heureux hasard nous a fait découvrir, il y a un an environ, sa présence, ainsi que celle de l'alcool éthylique, dans les produits légers des benzines brutes de houille. Nous avons alors cherché à l'extraire de ce produit.

Les procédés indiqués s'appliquent spécialement à l'extraction de petites quantités de ce produit, et ne permettent de l'obtenir pur qu'à la condition d'en sacrifier une grande partie. Nous avons donc cru utile de décrire ceux que nous avons employés pour le cas spécial où nous étions placés, en faisant remarquer qu'ils devraient pouvoir servir pour la séparation de produits similaires.

Si nous avons donné les nombres que M. A. Gautier compare avec ceux qu'il a obtenus lui-même en 1869, c'est uniquement dans le but de prouver que le nitrile que nous avons extrait des produits légers des benzines brutes présente les caractères de l'acétonitrile préparé directement, soit par la méthode de MM. Dumas, Malaguti et Leblanc, soit par celle de Pelouze.

Lorsqu'il s'agit de séparer le cyanure de méthyle de l'alcool méthylique, comme cela est le cas pour le produit brut obtenu par la méthode de Pelouze, le problème est facile, surtout si on

églice les produits bas : une simple distillation fractionnée suffit. Au contraire, la séparation du cyanure de méthyle de l'alcool éthylique présente des difficultés très grandes, à cause du voisinage des points d'ébullition de ces deux corps.

L'observation que nous avons faite de l'abaissement considérable du point d'ébullition, quand on mélange ces deux corps, est le point principal de notre mémoire; nous ne croyons pas qu'il ait été indiqué par personne avant nous. Tout le reste en est l'édit et n'est plus qu'une application rationnelle de la distillation fractionnée et de la propriété des alcools de se combiner au chlorure de calcium; enfin, l'acide phosphorique nous a permis d'éliminer les dernières traces d'alcool.

La richesse du cyanure de méthyle ne peut pas être amenée, comme nous l'avons constaté dès le début de nos recherches, au delà de 70 % environ, par des traitements réitérés au chlorure de calcium, parce que le cyanure de méthyle se combine lui-même au chlorure de calcium. Cette combinaison peut s'effectuer directement quand on met les deux corps en présence; mais elle n'est jamais complète, à cause de l'insolubilité du produit de la réaction dans le cyanure de méthyle.

Nous croyons, en terminant, devoir signaler quelques propriétés de ce corps, pour lesquelles nous sommes en contradiction absolue avec ce qui a été publié antérieurement.

Le cyanure de méthyle, lorsqu'il est complètement pur, est un liquide incolore, d'odeur agréable, rappelant à la fois l'alcool et l'éther acétique, n'ayant aucune action vive sur l'organisme pendant la manipulation. Absolument exempt d'alcool, il est miscible à l'eau en toutes proportions. Il se solidifie sous l'influence d'une basse température, en longues et belles aiguilles blanches, ressemblant à de l'acétamide cristallisée par refroidissement, après fusion. Ces cristaux fondent exactement à 41° au-dessous de zéro, comme l'a indiqué M. Gautier.

Nous n'avons pas cru pouvoir déduire de nos expériences la formule de la combinaison de l'alcool et du cyanure; nous faisons seulement remarquer que, dans le cas des mélanges d'alcool éthylique et de cyanure, le produit qui passe à la température la moins élevée contient sensiblement un équivalent de chacun de ces deux corps.

**Sur les produits de l'action de la soude sur la glycérine ;
par M. Aug. FERNBACH.**

M. Belohoubek a donné récemment (*voir* plus loin, p. 160), un procédé avantageux pour la préparation du propylglycol, consistant à distiller une molécule de glycérine avec une molécule de soude ; le glycol s'obtient en fractionnant la portion aqueuse des produits formés.

Cette préparation a été plusieurs fois répétée au laboratoire de l'École de médecine, et l'on a constaté les rendements de 8 à 10 %, annoncés par M. Belohoubek. Dans cette réaction, il y a décomposition partielle de la glycérine, dont une partie seulement perd son oxygène pour fournir le glycol.

Je me suis proposé d'étudier les produits accessoires qui ont été mis à ma disposition par mes collègues. Ces produits consistent en corps solubles dans l'eau et en huiles.

Portion aqueuse. — Le liquide aqueux, après 5 fractionnements successifs dans un appareil à 8 boules, a donné 3 portions principales, bouillant à 64-68°, 76-80° et 96-98°.

La portion la plus importante, 64-68°, qui, par son odeur aussi bien que par son point d'ébullition, semblait être de l'alcool méthylique, a été transformée en un oxalate, corps solide blanc, présentant bien, après rectification, l'apparence et le point de fusion, 51°, de l'oxalate de méthyle.

La portion 76-80° pouvait être un mélange d'alcool ordinaire et d'alcool isopropylique ; elle a été transformée en un iodure qui, séché sur le chlorure de calcium et distillé, bout à 69-74°, ce qui prouve qu'il consiste en majeure partie en iodure d'éthyle, dont le point d'ébullition est situé à 71°.

La portion 96-98° donne un iodure bouillant à 98-104°, qui a été analysé et a fourni, pour l'iode, des chiffres correspondant à la formule C^3H^7I . Le corps primitif est donc de l'alcool propylique normal.

Portion huileuse. — Les liquides insolubles dans l'eau n'ont pas fourni, à la distillation, de maximum bien caractérisé ; nous n'avons étudié que la portion volatile au-dessous de 100°, qui commençait à bouillir vers 60°.

Ces corps avaient l'odeur particulière aux oléfines, et la propriété de se combiner au brome avec avidité. Vu la petite quan-

tité de matière dont on disposait, on n'a pu effectuer leur séparation exacte ; mais on a pu combiner à froid à l'acide chlorhydrique concentré, toute la partie passant à 60-75°. Cette réaction a fourni du chlorhydrate d'hexylène bouillant vers 115°. On sait que les hexylènes à chaîne latérale sont les seuls qui jouissent de cette propriété de se combiner à l'acide chlorhydrique à froid.

Ces faits nous montrent dans cette réaction pyrogénée la production d'alcools normaux, tandis que les carbures C_nH^{2n} sont à chaîne latérale ; il est probable qu'ils donnent de l'alcool isopropylique que nous n'avons pu retrouver dans les produits solubles dans l'eau.

**Sur les résidus de la fabrication des huiles de schistes ;
par M. Gaston BONG.**

Résidus solides. — Les schistes bitumineux d'Autun donnent à la distillation 5 à 6 % d'huile brute, une quantité à peu près égale d'eau ammoniacale, un poids un peu plus faible de gaz, et laissent un résidu charbonneux dont la combustion (10 à 12 % de charbon) est utilisée dans un cubilot pour produire la distillation d'une nouvelle charge de schiste placée à cet effet au-dessus, dans une cornue verticale en fonte.

Finalement, on obtient un résidu dont la composition est la suivante :

Charbon.....	5,65
Oxyde de fer.....	3,55
Alumine.....	27,85
Silice.....	63,55
Magnésie.....	1,00
Potasse.....	4,40
Phosphate de chaux.....	0,00

Cette matière contient également des quantités sensibles de lithine.

Ce résidu constitue des montagnes énormes : une seule fabrique en produit tous les jours près de 100 mètres cubes. Malgré son abondance, il est presque sans emploi ; sa teneur en potasse pourrait le faire appliquer sur place comme engrais, d'autant mieux qu'il se délite assez rapidement à l'air et se broie ensuite avec facilité.

Depuis quelque temps, on utilise cette matière pour en faire

l'alun, en même temps que les eaux ammoniacales et les goudrons acides d'épuration ; ces résidus fournissent en effet tous les éléments nécessaires à la fabrication de l'alun, y compris même une partie du combustible, empruntée au goudron. Ce débouché est extrêmement minime. J'ajouterai que cette matière se laisse attaquer avec facilité par l'acide sulfureux humide, en donnant un mélange d'alun et de sulfate d'alumine ; on observe, après l'attaque, ce fait assez bizarre que ce silicate d'alumine, matière tout à fait aride par suite de l'action d'une température rouge, reprend toute la plasticité d'une argile grasse, lorsqu'elle a subi l'action de l'acide sulfureux.

J'ai constaté la présence de quantités notables de lithine dans les eaux-mères de cette fabrication d'alun. Si cette industrie prenait de l'extension, elle pourrait devenir une source sérieuse de lithine.

Au point de vue industriel, il serait d'une haute importance qu'on pût tirer un parti, même minime, de ces montagnes de résidu qui s'accumulent depuis des années et auprès desquelles l'industrie du schiste est presque mourante, faute de pouvoir tirer autre chose de son minerai qu'un maigre rendement en une huile nauséabonde qu'on n'est pas encore parvenu à désinfecter d'une façon satisfaisante.

Goudrons. — Les goudrons de soude, et surtout les goudrons acides, constituent un résidu important de cette industrie ; on les utilise comme j'ai dit plus haut, en les appliquant à la fabrication de l'alun, ou bien on les vend à un prix minime pour faire des superphosphates.

Je crois devoir donner ici certains renseignements sur leur nature, quelque incomplets qu'ils soient encore actuellement.

Lorsqu'on lave les goudrons acides à l'eau, on obtient une dissolution acide fortement colorée en brun par des matières organiques, et un abondant résidu goudronneux insoluble.

Les matières organiques en dissolution sont les sulfates des bases de la série pyridique, et notamment ceux de corindine, de rubidine, de viridine. Il ne s'y trouve pas sensiblement d'aniline.

Le résidu goudronneux insoluble est constitué par des phénols d'une nature particulière ; l'odeur absolument infecte de ces produits souillés de sulfures rend leur examen très pénible ; mais j'ai pu reconnaître que ces phénols avaient les mêmes propriétés que ceux qu'on peut extraire des goudrons de soude, et qu'ils

distillaient, notamment, aux mêmes températures; je me suis donc borné à examiner ces goudrons alcalins, qui possèdent d'ailleurs aussi une odeur très désagréable et très forte. Je les ai purifiés par des traitements répétés à la soude caustique, aux acides étendus, au carbonate de soude et à l'eau, et enfin par des distillations.

Ces phénols sont des liquides légèrement colorés en jaune, à odeur très forte, mais qu'une épuration suffisante rend presque agréable, solubles dans l'acide sulfurique concentré et les alcalis caustiques. Ils passent à la distillation de 215 à 290° et même au delà, en majeure partie vers 230°. Les premiers produits qui distillent sont mobiles, incolores; les derniers sont visqueux, presque solides, et légèrement brunâtres; je n'ai pu obtenir ces produits cristallisés.

Ces liquides ne contiennent pas d'acide phénique ordinaire et fort peu de thymol α . Ils semblent plutôt contenir des thymols β ou γ (cymol et carvol) et phénols analogues.

Il y aurait un intérêt sérieux à tirer parti de ces phénols et des alcaloïdes pyridiques, car ils sont produits en grande quantité non seulement par le traitement des schistes, mais encore par celui des pétroles, du bog-head, des vinasses de betteraves.

Tous ces phénols sont actuellement jetés ou brûlés; on pourrait au moins les appliquer à certains usages, comme succédanés de l'acide phénique ordinaire, et notamment pour l'injection des bois.

J'ajouterai que si ces matières trouvaient un débouché avantageux, on pourrait probablement en produire de plus grandes quantités, simplement par un traitement chimique plus complet des huiles minérales ou par un procédé de distillation approprié des schistes et matières naturelles; de petites variations dans la pression ou la température à laquelle on opère, amènent, en effet, de grandes différences dans la nature des produits obtenus.

**Note sur la préparation de la diméthyl-résorcine pure ;
par M. GECHNER DE CONINCK.**

Le procédé généralement suivi pour préparer la diméthyl-résorcine consiste à chauffer un mélange de résorcine, de potasse caustique et d'iodure de méthyle. On opère le plus commodément dans un autoclave; on dissout 1 partie de résorcine dans l'alcool

méthyllique, on ajoute 1 partie 1/2 de potasse préalablement fondue et concassée, et 3 parties d'iodure de méthyle, puis on chauffe au bain d'huile à 250°, pendant 5 à 6 heures. La pression s'élève à 20 atmosphères environ.

Le liquide provenant de la réaction est additionné d'eau et traité par un léger excès d'acide chlorhydrique. Il se sépare aussitôt une couche brune qui contient la monométhyl- et la diméthyl-résorcine, ainsi qu'une certaine quantité de résorcine.

Cette couche étant décantée, on la reprend par l'éther et on épuise la solution aqueuse par le même dissolvant; on réunit les solutions étherées, et l'éther est distillé. On ajoute assez de lessive de potasse pour rendre la liqueur alcaline, enfin on distille dans un courant de vapeur d'eau qui entraîne la diméthyl-résorcine. Une partie passe sous forme de gouttelettes huileuses, tandis que l'autre partie se dissout dans l'eau. On reprend le tout par l'éther, que l'on distille.

Le résidu est formé par un liquide huileux jaune foncé, possédant une odeur forte, et bouillant vers 215°. Ce liquide est de la diméthyl-résorcine impure; il contient encore une petite quantité de monométhyl-résorcine et de résorcine. Pour l'en débarrasser, on peut le soumettre à la distillation fractionnée, mais on en perd toujours, et même après plusieurs fractionnements, il n'est pas complètement pur. Aussi ce procédé ne saurait-il être suivi lorsqu'on opère sur de petites quantités.

On parvient à purifier la diméthyl-résorcine en recueillant ce qui passe entre 205° et 220°, et en traitant le liquide distillé par un excès de lessive de potasse étendue de son demi-volume d'eau. On agite pendant quelque temps, puis on reprend par l'éther. Il faut répéter ce traitement une ou deux fois. On chasse l'éther, et il ne reste plus qu'à rectifier.

Ordinairement, la masse s'échauffe après addition de la lessive de potasse, mais le dégagement de chaleur diminue à mesure que disparaît le résidu formé par la résorcine et la monométhyl-résorcine. Finalement, la lessive alcaline ne produit plus aucune élévation de température: on reconnaît à ce signe que la purification est complète.

La diméthyl-résorcine pure est un liquide huileux, incolore ou très faiblement coloré en jaune, réfringent, d'une odeur étherée, douce et agréable. Elle bout à 210-212°. Sa densité à 0° est de 1,075.

Sur les dérivés bromés de la nicotine; par M. Richard LAIBLIN.

Le mémoire de MM. Cahours et Etard : « Sur des dérivés bromés de la nicotine », paru dans les Comptes rendus de l'Académie du 7 juin dernier, m'a décidé à publier dès à présent les résultats que j'ai obtenus dans les recherches que j'avais commencées depuis longtemps sur le même sujet.

Dans un travail antérieur, j'avais essayé en vain de décomposer la nicotine en d'autres produits par l'action de l'acide chlorhydrique concentré et sous pression; j'ai repris ces essais en faisant agir sur la nicotine, à la place d'acide chlorhydrique, du brome en excès et de l'eau. A cet effet, j'ai opéré de la manière suivante :

1^{re}, 6 de nicotine, étendus de 5 grammes d'eau, furent introduits dans un tube, puis additionnés de 5 grammes de brome.

Lorsque la réaction violente qui se produit est terminée, on scelle le tube et on chauffe pendant 5 à 6 heures, de 120 à 150°. Si l'on maintient la température à 120°, le contenu du tube est peu coloré; si elle monte à 150°, il prend une couleur brun-foncé. Le produit de la réaction est toujours formé d'un liquide plus ou moins coloré et de cristaux en suspension dans ce liquide: la quantité de ces derniers dépend de la température à laquelle a été effectuée la réaction; plus la température est élevée, moins on obtient de cristaux. Lorsqu'on ouvre les tubes, on constate une violente pression produite par de l'acide bromhydrique gazeux.

Les cristaux ont été séparés du liquide acide et pressés entre du papier à filtrer, puis dissous dans l'eau chaude. Par l'évaporation de la solution, on les obtient alors souvent en cristaux bien définis, qui se décomposent partiellement lorsqu'on les fait recristalliser.

Les dosages de brome de quatre opérations différentes ont donné les nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Brome...	56,58 %;	57,75 %;	59,01 %	58,55 %

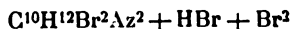
Lorsqu'on traite ces cristaux par de la lessive de potasse concentrée, il se sépare des gouttes huileuses, d'une forte odeur de nicotine.

Comme MM. Cahours et Etard ont obtenu, par un procédé presque identique, de grandes quantités d'un composé qui, dans tous les cas, est analogue à celui que j'ai obtenu, je renonce volontiers à continuer l'étude de ce corps ; mais je suppose néanmoins que ce composé est du bromhydrate de nicotine bromé $C^{10}H^{12}Br^2Az^2 + HBr$ (1), qui contient 59,82 % de brome, quoiqu'il soit peut-être surprenant que du monobromhydrate de nicotine bromé se forme dans une solution très acide, tandis que l'on connaît une combinaison de nicotine bromée avec deux molécules d'acide bromhydrique qui, d'après M. Huber, paraît être beaucoup plus stable.

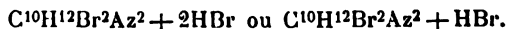
En distillant avec de la lessive de potasse l'eau-mère des cristaux, c'est-à-dire le liquide qui était contenu dans les tubes, j'ai constaté la présence de nicotine non attaquée, ou pour mieux dire, de nicotine régénérée.

Préparation de la nicotine dibromée $C^{10}H^{12}Br^2Az^2$. — Je n'ai pu obtenir ce composé d'après la méthode de M. Huber (2) que dans quelques opérations. D'après cette méthode, le produit brut que l'on obtient sous la forme d'une huile, lorsqu'on fait réagir une solution étherée de nicotine sur une solution de brome dans le même véhicule, doit se déposer de sa solution alcoolique en cristaux bien définis ; en suivant ces indications, je n'ai obtenu ce produit, la plupart du temps, que sous la forme d'une huile qui renfermait encore comme impuretés, du bromal, etc.

Cette huile est, comme M. Huber l'avait déjà observé, peu propre à être purifiée davantage : pour pouvoir la purifier, il faut la transformer en substances cristallisées, possédant une des formules



soit :



Il m'a été possible d'obtenir un composé qui possède probablement la deuxième formule (3), en opérant de la manière suivante :

(1) M. Huber a obtenu ce composé seulement à l'état sirupeux.

(2) *Annales de Liebig*, t. 131.

(3) Comme il était facile de prévoir que ce composé ne présenterait pas la même composition dans différentes préparations, on ne l'a pas analysé.

On introduit dans un petit flacon 50 grammes de brome avec 30 grammes d'eau, puis on ajoute par petites portions, et en agitant fortement la liqueur, une solution de 16 grammes de nicotine dans 20 grammes d'eau. On refroidit en même temps le mélange, de manière que la température produite par la réaction ne dépasse jamais 60°. Lorsque la réaction est terminée, on verse le produit dans une petite capsule et on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que l'huile épaisse qui s'était formée soit dissoute dans la liqueur acide, ce qui exige environ 20 minutes ; on ajoute maintenant 60 à 70 grammes d'eau, et on laisse refroidir en remuant fortement. Le produit se prend alors presque instantanément en une bouillie cristalline formée de petits cristaux d'un jaune rougeâtre, desquels on sépare l'eau-mère par filtration et qui constituent une matière au moyen de laquelle on peut facilement obtenir la nicotine dibromée. A cet effet, on introduit par petites portions ces cristaux dans environ 100 grammes d'un mélange formé de parties égales d'ammoniaque et d'eau, que l'on refroidit fortement. Au bout de quelques minutes, les cristaux sont transformés en un précipité blanc pulvérulent ; on filtre immédiatement, on lave le précipité avec un peu d'eau et on le dissout à la température de 60 à 70° dans de l'alcool à 50 %. En évaporant la solution alcoolique à la même température, on obtient la nicotine dibromée sous la forme de belles aiguilles longues, qu'il suffit de faire recristalliser une fois, après avoir décoloré la solution par un peu de noir animal, pour les obtenir complètement incolores.

Le rendement que l'on obtient pour le composé décrit en premier lieu et par conséquent pour la nicotine dibromée, est assez faible ; on obtient, en moyenne, avec 16 grammes de nicotine, 8 à 10 grammes de nicotine dibromée.

On peut retrouver une partie de la nicotine employée ; pour cela il suffit de neutraliser par la potasse la liqueur qui a fourni les cristaux rouges, de filtrer, afin d'éliminer une matière résineuse, et de sursaturer par la potasse.

Je ne me propose pas non plus de continuer l'étude de l'action des alcalis sur la nicotine bromée ou sur les combinaisons de ce corps avec l'acide bromhydrique, puisque MM. Cahours et Etard ont commencé à s'occuper de ce sujet. D'après ce que j'ai pu observer jusqu'à présent, on obtient principalement dans ces réactions de la nicotine qui est régénérée.

Oxydation de la nicotine bromée. — J'ai effectué l'oxydation de la nicotine bromée de la manière suivante : à une solution de 30 grammes de nicotine bromée dans 300 grammes d'eau, chauffée au bain-marie, j'ai ajouté peu à peu une solution de 30 grammes de permanganate de potassium dans environ 3 litres d'eau ; l'opération exige plusieurs jours, ce qui constitue une différence avec la manière dont se comporte la nicotine qui s'oxyde en très peu de temps avec la plus grande facilité à froid. Le produit de la réaction, qui constitue après filtration un liquide presque incolore, a été traité d'une manière analogue à celle que j'ai décrite en détail antérieurement pour la nicotine (1).

J'ai pu observer déjà, pendant que j'effectuais les différentes séparations des produits de la réaction, la ressemblance frappante des produits bruts que j'obtenais avec ceux que la nicotine m'avait fournis, et, en effet, comme produit final, j'ai obtenu l'acide nicotique $C^5H^4Az - CHOO$ (environ 90 % de la quantité théorique).

Tout le brome qui était substitué dans la molécule de nicotine se retrouve, à l'état de bromure de potassium, dans les produits de l'oxydation.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Wurtz.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur le dinitrosulfure de fer de M. Roussin ; par H. O. PAWEL (2).

Pour préparer ce sel, l'auteur ajoute à une solution bouillante de 80 grammes d'azotite de potassium (à 50 %) dans 600^{cc} d'eau, 40 grammes de sulfure de sodium, dissous dans 300^{cc} d'eau, puis, en agitant, une solution de 70 grammes de sulfate ferreux dans 300^{cc} d'eau. Il chauffe une demi-heure vers 70-80°, puis filtre la

(1) *Annales de Liebig*, t. 196, p. 129 et suivantes.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1407 et 1949.

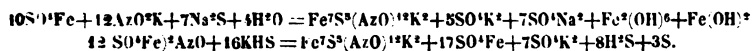
solution. Après 48 heures, les cristaux se sont séparés, plus purs et plus abondants que par les autres procédés.

La même combinaison prend naissance lorsqu'on ajoute une solution étendue de sulfure, ou mieux, de sulfhydrate de potassium à une solution étendue de sulfate ferreux saturée de bioxyde d'azote et qu'on chauffe lentement. Il se forme, comme produit intermédiaire, un sulfure double de fer et du métal alcalin, soluble dans l'eau avec une couleur verte : c'est ce sulfure double qui, en s'unissant au nitrite de fer, paraît produire le sel de Roussin.

Pour purifier le produit, on fait cristalliser les aiguilles noires, obtenues dans les opérations ci-dessus, dans l'eau chaude (mais non bouillante), on redissout les cristaux dans l'éther, puis le résidu de l'évaporation de la solution étherée est pulvérisé et mis en digestion avec du sulfure de carbone pur (purifié par le mercure) qu'on déplace ensuite par le chloroforme; enfin on procède à une nouvelle cristallisation dans l'eau chaude, additionnée d'un peu de potasse.

L'analyse de ce produit a conduit à des résultats qui ne concordent avec aucun de ceux trouvés par les observateurs antérieurs. Voici les chiffres obtenus par l'auteur : $\text{Fe} = 38,28\%$; $\text{S} = 15,43$; $\text{Az} = 16,48$; $\text{K} = 7,51$; $\text{H}_2\text{O} = 3,85$. Ces chiffres conduisent à la formule brute $\text{Fe}^7\text{S}^5(\text{AzO})^{12}\text{K}^2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

L'auteur représente, par les équations ci-dessous, la formation de ce sel dans les deux réactions décrites plus haut :



Voici les formules proposées antérieurement pour ce corps :

Roussin (*Bull. de la Soc. chim.*, 1859, p. 138) : $\text{Fe}^3\text{S}^5(\text{AzO})^4\text{H}^2$.

Porczinski (*Idem*, 1863, p. 320) : $\text{Fe}^3\text{S}^5(\text{AzO})^4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Rosenberg (t. XIV, p. 41) : $\text{Fe}^6\text{S}^5(\text{AzO})^{10} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Demel (t. XXXII, p. 510) : $\text{Fe}^2\text{S}^2(\text{AzO})^2(\text{AzH}^2)^2$.

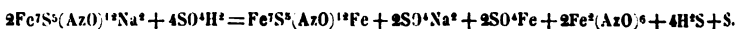
Tous ces chimistes, sauf M. Porczinski, faisaient intervenir le sulfhydrate d'ammonium dans la préparation de ce corps; aussi l'auteur attribue-t-il les divergences observées à ce que ces derniers ont obtenu des mélanges de sels de potassium et d'ammonium variables suivant les conditions de l'opération. Quant à M. Porczinski, qui employait le sulfhydrate de sodium, il paraît avoir obtenu un sel de sodium plus sulfuré, mais altéré.

Les sels de potassium et d'ammonium sont peu solubles dans

l'eau, et le second moins encore que le premier, aussi peut-il être obtenu par double décomposition, en ajoutant du carbonate d'ammonium à la solution du sel de potassium. Le sel de sodium, par contre, qui renferme $4\text{H}^2\text{O}$, est soluble dans l'eau, et l'auteur pense qu'il est identique avec le sel que M. Lœw a décrit sous le nom de nitrosulfocarbonate de fer et représenté par la formule $\text{Fe}^2\text{S}^3(\text{AzO})^6$ (obtenu par AzO^2Na , CS^3Na^2 et SO^4Fe) (1). On l'obtient comme le sel de potassium, ou par double décomposition avec les sels de calcium ou de baryum et le carbonate de sodium.

Le sel d'ammonium $\text{Fe}^2\text{S}^3(\text{AzO})^{12}(\text{AzH}^4)^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ se précipite lorsqu'on ajoute du carbonate d'ammonium au sel de sodium. Il cristallise dans l'eau chaude, faiblement ammoniacale, en tables clinorhombiques dures, à éclat adamantin. Il commence à se décomposer à 80° .

Le sel ferreux s'obtient en décomposant le sel de baryum par le sulfate ferreux; il se produit aussi lorsqu'on chauffe doucement les sels alcalins avec SO^4Fe ou FeCl^2 ; aussi accompagne-t-il toujours ces sels lorsque ceux-ci ont été préparés avec un excès de sel ferreux. Il se produit aussi, et c'est même le meilleur moyen pour l'obtenir, par l'action des acides étendus sur les sels alcalins ou alcalino-terreux. On précipite la solution aqueuse froide par SO^4H^2 étendu, on exprime le précipité et on le fait cristalliser dans l'éther. Sa formation a lieu d'après l'équation :

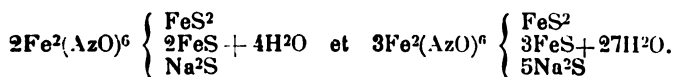


Le sel ferreux est encore plus soluble dans l'eau pure que le sel de sodium; il est peu stable et se décompose déjà à 55° . Ses cristaux renferment $8\text{H}^2\text{O}$.

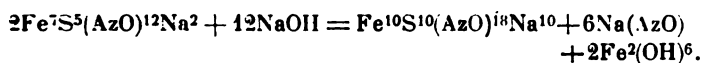
L'auteur a aussi étudié le sel décrit par M. Roussin, sous le nom de nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium, avec la formule $\text{Fe}^2\text{S}^3(\text{AzO})^2, 3\text{Na}^2\text{S} + x\text{H}^2\text{O}$ (d'après Porczynski $\text{Fe}^2\text{S}^3(\text{AzO})^4\text{Na}^2 + x\text{H}^2\text{O}$ et d'après Rosenberg $\text{Fe}^2\text{S}^3(\text{AzO})^{12}\text{Na}^8 + 24\text{H}^2\text{O}$). Ce sel, que l'auteur désigne, pour abrégé, par le chiffre (II), se produit lorsqu'on traite le sel d'ammonium ci-dessus par la soude caustique, au bain-marie: il se produit d'abord le sel de sodium (I) puis le sel (II), en même temps qu'il se sépare de l'oxyde ferrique. La solution jaune rouge, évaporée sur l'acide sulfurique, aban-

(1) *Jahresbericht*, 1865, p. 265.

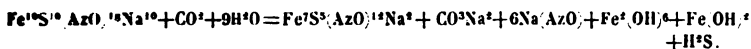
donne de gros cristaux clinorhombiques, durs, d'un rouge-noir, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Sec, ce sel ne se décompose qu'à 115°. Exposé à l'air, il attire CO_2 , perd H_2S , devient alcalin et laisse, lorsqu'on le reprend ensuite par l'alcool, un résidu de CO_3Na^2 , SO_4Na^2 et de sulfate ferrique basique; il s'est formé en même temps le sel n° I, qui se dissout dans l'alcool. La même transformation se produit par l'ébullition des solutions aqueuse ou alcoolique. L'analyse des cristaux du sel (II) a conduit à la formule $\text{Fe}^5\text{S}^5(\text{AzO})^9\text{Na}^5 + 13\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. L'auteur représente les sels n° I et n° II par les formules détaillées :



La formation du sel (II) se représente par l'équation :



et sa décomposition par l'acide carbonique, par



(équation dans laquelle ne figurent pas les sulfates signalés par l'auteur parmi les produits de décomposition : peut-être résultent-ils d'une réaction secondaire provoquée par l'instabilité de l'hypozotite de sodium dont l'auteur semble admettre la production).

L'auteur termine par quelques considérations sur la constitution de ces combinaisons.

ED. W.

Remarque sur la note de M. Pawel ; par M. W. DEMEL (1).

M. Pawel a attribué les résultats obtenus par M. Demel à un mélange de sels de potassium et d'ammonium. Cette interprétation ne peut tenir contre les analyses de l'auteur (dont le mémoire détaillé a été inséré dans les *Mémoires de l'Académie de Vienne*, octobre 1878). Les chiffres fournis par ses analyses diffèrent à peine de ceux qu'exige la formule qui en est déduite ($\text{Fe} = 37,138\%$; $\text{S} = 21,417$; $\text{Az} = 18,555$; $\text{H} = 1,491$). Quant au potassium, son absence a été constatée à plusieurs reprises dans le sel de M. Demel.

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1948.

Sur une nouvelle base iridique ; par M. C. BERNBAUM (1).

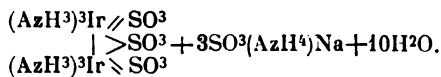
Pour obtenir le chlorure d'iridium pur, dans le but d'en étudier les dérivés ammoniacaux, l'auteur a décomposé, par l'acide chlorhydrique, le sulfite iridico-sodique (*Bull. t. 3*, p. 356) dont la faible solubilité rend la purification facile. Ce sel a été chauffé avec HCl concentré, qui a été renouvelé de temps à autre, jusqu'à ce que son action parût épuisée. Dans cette réaction, il se dépose du chlorure de sodium et il se dégage de l'acide sulfureux ; mais, ainsi qu'on le verra, ce dégagement ne porte pas sur la totalité de l'acide combiné dans le sel. Saturée de gaz AzH^3 , la solution rouge ainsi obtenue devient jaune et laisse déposer un précipité cristallin jaunâtre. Ce précipité est soluble dans l'eau et cristallise, par l'évaporation de sa solution sur l'acide sulfurique, en rhomboédres aigus, incolores, très brillants (angles de $66^{\circ}30'$ et $113^{\circ}30'$). Les eaux-mères abandonnent une petite quantité de cristaux jaunes, renfermant du chlore, de l'ammoniaque, de l'acide sulfureux et de l'iridium.

Si l'on sature exactement la solution rouge précédente par l'ammoniaque aqueuse, on obtient des croûtes cristallines rouges, qui présentent tout à fait l'apparence du sel décrit récemment par M. Seubert et obtenu par l'action de AzH^3 sur le chloriridate d'ammonium (t. 32, p. 404).

Les rhomboédres incolores signalés plus haut sont inaltérables à l'air, efflorescents sur l'acide sulfurique, ils sont exempts de chlore et ont donné à l'analyse les rapports



Ces rapports peuvent se traduire par la formule :



Le sulfite primitif $Ir^2(SO^3)^3.3Na^2SO^3$ ne perd donc, sous l'influence de HCl, que la quantité d'acide sulfureux nécessaire pour convertir le sulfite neutre de sodium en sulfite acide. L'ammoniaque neutralise ensuite ce sel en même temps qu'elle s'unit au sulfite iridique.

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1544.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les deux bromures isomériques $C^3H^6Br^2$; par MM. E. ERLÉNMEYER et A. KAYSER (1).

Lorsqu'on traite le bromure d'allyle par HBr on obtient, ainsi que l'ont établi M. Géromont (t. 16, p. 113) et M. Reboul (t. 17, p. 350), deux bromures de propylène ; bromure connu depuis longtemps $CH^3.CHBr.CH^2Br$ et le bromure de propylène normal ou de triméthylène $CH^3Br.CH^2.CH^2Br$.

Les auteurs ont fait un grand nombre d'expériences, qu'ils décrivent en détail, pour établir quelles sont les conditions les plus favorables pour la production de ce dernier bromure. Voici ces conditions.

La proportion d'acide bromhydrique sec par rapport au bromure d'allyle sec doit être maintenue la plus forte possible jusqu'à la fin de la réaction. La température la plus favorable est de 30 à 40°.

Il se produit d'autant plus de bromure de propylène ordinaire que l'acide bromhydrique est plus étendu (soit par l'eau, soit par le bromure de triméthylène déjà formé). Lorsque cette dilution a atteint un certain degré, tout l'acide bromhydrique se fixe sur le bromure d'allyle de manière à ne donner que le bromure de propylène, fixation qui a lieu lentement à froid, rapidement à chaud.

Avec l'acide bromhydrique concentré, entre 0 et 30° aussi bien qu'au delà de 100°, c'est toujours le bromure de triméthylène qui prend d'abord naissance. La fixation de HBr dans ce sens n'est donc pas déterminée par la température, comme l'a pensé M. Markownikoff, mais par la masse de l'acide bromhydrique qui est en présence du bromure d'allyle.

ED. W.

Action des oxydants sur les carbures C^nH^{2n} ; par MM. OTTMAR et Fr. ZEIDLER (2).

Lorsqu'on traite l'éthylène, le propylène, l'isobutylène, l'amyène par le permanganate de potassium, en solution alcaline, neutre ou acide, ou bien par l'acide chromique ou par le bichro-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 197, p. 169 à 185.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 197, p. 243.

mate de potassium et l'acide sulfurique, l'attaque porte sur la double liaison. Avec le permanganate, il y a généralement production d'un acide bibasique; avec l'acide chromique, l'action est moins profonde et donne naissance à un acide monobasique. Dans ce dernier cas, il y a sans doute d'abord fixation d'eau, à la place de la double liaison, de manière à produire un alcool sur lequel porte ensuite l'oxydation.

L'éthylène a fourni ainsi de l'acide oxalique et de l'acide acétique.

Le propylène a donné comme produits principaux : les acides acétique, formique et oxalique. L'acétone et l'acide malonique signalés par M. Berthelot (t. 7, p. 124) n'ont été obtenus qu'en très petite quantité parce qu'ils sont détruits par une oxydation ultérieure.

Les produits d'oxydation de l'isobutylène sont l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide carbonique, l'acétone et l'acide formique. Ceux de l'amylène enfin sont l'acide oxalique et l'acide succinique, l'acide formique et l'acide butyrique, avec des traces seulement de CO^2 . L'amylène employé était celui (bouillant à 35°) obtenu par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique. Les produits d'oxydation ci-dessus tendent à montrer que cet amylène constitue le propyléthylène $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH}=\text{CH}^2$.

ED. W.

Préparation du propylglycol au moyen de la glycérine ;
par M. A. BELOHOUBEK (1).

Un grand nombre de chimistes ont recherché un moyen de préparation rapide et satisfaisant du propylglycol, mais leurs efforts n'ont pas été couronnés de succès.

L'auteur a préparé ce corps en partant du monoglycérinate de sodium et en opérant de la façon suivante :

On traite la glycérine par l'amalgame de sodium dans le rapport de 1 molécule de glycérine pour 1 atome de sodium, et on facilite la réaction en chauffant doucement.

Le dégagement d'hydrogène ayant cessé, on laisse refroidir, on décante le mercure et on soumet à la distillation sèche la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1872.

masse gommeuse formée, constituée par du monoglycérinate de sodium.

Cette distillation présente trois phases :

D'abord il y a production de gaz ; puis il passe de l'eau, mélangée de propylglycol, et enfin, à une température plus élevée, vers la fin de l'opération, un corps visqueux plus léger que l'eau.

La recherche du propylglycol ne doit se porter que sur la portion aqueuse de la distillation. En effet, si l'on soumet ces eaux à la distillation fractionnée, on remarque que la température demeure quelque temps vers 105°, puis elle monte rapidement vers 170°, puis à 180-190°, température à laquelle passe le propylglycol.

En rectifiant les portions passant entre 170-190°, l'auteur a obtenu du propylglycol pur bouillant à 186-188°.

Ce glycol est doué d'une odeur allylique faible ; sa densité est égale à 1,054 à 0°. M. Wurtz a trouvé 1,051. Densité de vapeur = 2,68, la théorie exige 2,63. Ce glycol est peu soluble dans l'éther, mais facilement dans l'alcool et l'eau.

Traité par l'acide chlorhydrique, il fournit une chlorhydrine qui, décomposée par la potasse caustique, donne de l'oxyde de propylène bouillant à 36°.

Cette préparation du propylglycol atteint 16 % du rendement théorique.

L'auteur a essayé de remplacer le sodium par la soude caustique. A cet effet, il a distillé molécules égales de soude caustique et de glycérine. Le propylglycol ainsi obtenu atteint 9 % du rendement théorique.

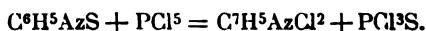
H. G.

Action du perchlorure de phosphore sur l'essence de moutarde et sur ses dérivés ; par M. A.-W. HOFMANN (1).

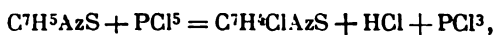
Il y a quelques années MM. Sell et Zierold (*Bull. Soc. chim.*, t. 33, p. 466) ont obtenu le chlorure d'isocyanophényle par l'action du chlore sur l'essence de moutarde phénylique. Le chlorure d'isocyanophényle dérive de l'essence de moutarde phénylique par la substitution de 2 atomes de chlore à 1 atome de soufre, ce qui fait supposer que l'on pourrait préparer ce corps

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1126.

plus simplement par l'action du perchlorure de phosphore sur l'essence de moutarde phénylique d'après l'équation :



L'expérience a prouvé qu'il se produit une action secondaire :



la réaction s'accomplit en 5-6 heures, en tubes scellés, à 160°.

Les tubes contiennent, après le refroidissement, de grandes aiguilles jaunes. Le liquide qui baigne ces cristaux se sépare par la distillation en trichlorure de phosphore (bouillant à 75°), en sulfochlorure de phosphore (bouillant à 125°), en chlorure d'isocyanophényle (bouillant à 212°) et en essence de moutarde chlorée (bouillant à 248°).

Essence de moutarde chlorée. — Les cristaux que l'on a séparés du liquide précédent se décomposent rapidement en présence de l'humidité; ils se dissolvent dans l'alcool, l'éther et le chloroforme et ne cristallisent plus de ces solutions. Les analyses ne concordent pas parfaitement entre elles, mais se rapprochent de la formule C^7H^4ClAzS, HCl .

En décomposant ces cristaux par l'eau, il se sépare de l'acide chlorhydrique et l'essence de moutarde chlorée se précipite sous la forme d'une huile C^7H^4ClAzS , qui bout à 248° et se dissout aisément dans l'alcool, d'où elle peut être reprecipitée par l'eau.

L'essence de moutarde chlorée ne possède aucune des propriétés des isosulfocyanates (essences de moutarde), elle n'en rappelle pas l'odeur et ne fixe pas l'ammoniaque pour se transformer en urée. Elle ne possède pas non plus les propriétés de l'essence de moutarde chlorophénylique et iodophénylique de M. Losanitsch (*Bull. Soc. chim.*, t. 17, p. 364).

L'essence de moutarde chlorophénylique de M. Losanitsch, se dédouble sous l'influence de l'eau en chloraniline, hydrogène sulfuré et acide carbonique, tandis que l'essence de moutarde chlorée forme, dans les mêmes conditions, de l'essence de moutarde oxyphénylique et de l'acide chlorhydrique.

Essence de moutarde oxyphénylique. — On la prépare en faisant bouillir les cristaux bruts avec de l'alcool, et l'on prolonge l'ébullition jusqu'à ce que la potasse ne produise plus de précipité. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique qui précipite une substance cristalline, qu'on lave à l'eau et que l'on purifie par

dissolution dans l'alcool, qui laisse déposer des cristaux, fusibles à 136°, correspondant à la formule C^7H^3AzSO .

Ces cristaux se dissolvent dans l'éther et sont insolubles dans l'eau et dans l'ammoniaque; ils possèdent les caractères d'un phénol.

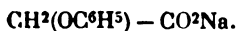
Essence de moutarde amidée. — Obtenue en chauffant le dérivé chloré avec de l'ammoniaque alcoolique à 150°-160°, l'eau précipite de la solution une huile qui se prend rapidement en une masse cristalline. L'analyse du sel de platine conduit à la formule $C^7H^4(AzH^3)AzS$.

Essence de moutarde anilidée. — L'essence de moutarde chlorée se transforme, par une courte ébullition avec l'aniline, en une masse cristalline soluble dans l'alcool qui laisse déposer de longues aiguilles fusibles à 157°, dont le sel de platine correspond à la formule $C^7H^4(AzHC^6H^4)AzS$.

J. R.

Sur un mode de préparation avantageux de l'acide phénolglycolique, et sur l'acide pyrogallotriglycolique; par M. P. GIACOSA (1).

Le phénol et l'acide monochloracétique, en proportions équivalentes, sont chauffés au bain-marie jusqu'à fusion, puis additionnés de lessive de soude d'une densité de 1,3 (4 p. de lessive pour 1 p. de phénol) : le mélange entre en ébullition et se prend en une bouillie de cristaux de phénolglycolate de sodium :



L'acide peut en être isolé facilement au moyen de l'acide chlorhydrique. L'eau bromée produit dans la solution aqueuse de l'acide un précipité cristallin d'acide monobromophénolglycolique $CH^2(OC^6H^4Br) - CO^2H$.

Lorsqu'on fait fondre au bain de sable un mélange de 12 parties de pyrogallol et de 30 parties d'acide monochloracétique, et qu'on ajoute peu à peu 200 parties de lessive de soude d'une densité de 1,3, il se forme un nouvel acide que l'on peut mettre en liberté au moyen de l'acide chlorhydrique.

L'acide pyrogallotriglycolique $C^6H^3(OC^6H^5 - CO^2H)^3$ cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 198°. A 14°,5, il se dissout dans 75°,5 d'eau; il est beaucoup plus soluble dans l'eau

(1) *Journal für praktische Chemie* (3), t. 49, p. 396.

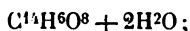
bouillante. L'acide pyrogallotriglycolique est tribasique; son *sel de potassium* $C^{12}H^9O^9.K^3$ cristallise dans l'alcool faible en belles aiguilles blanches, insolubles dans l'alcool concentré, extrêmement solubles dans l'eau. L'acide acétique précipite de la solution de ce sel un *sel monopotasique* $C^{12}H^{11}O^9.K + H^2O$, très peu soluble dans l'eau et perdant son eau de cristallisation vers 110° .

A. H.

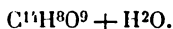
Sur l'acide ellagique: par MM. L. BARTH et G. GOLDSCHMIEDT (1).

Les auteurs ont entrepris l'étude détaillée et approfondie de l'acide ellagique, en vue d'établir définitivement sa composition et sa constitution.

Un certain nombre d'auteurs assignent à l'acide ellagique la formule :



quelques autres admettent la formule :



Les auteurs ont analysé avec le plus grand soin plusieurs sels de l'acide ellagique, et ont trouvé des nombres conduisant pour l'acide sec à la formule :



Quant à l'acide ellagique ordinaire, il cristallise en effet avec deux molécules d'eau. La première formule $C^{14}H^6O^8 + 2H^2O$ se trouve donc confirmée. La préparation et l'analyse du dérivé acétylé ont également décidé les auteurs à admettre la formule $C^{14}H^6O^8$. D'après leurs déterminations, ce dérivé contient 5 groupes acétyle et non pas 4, comme l'avait annoncé Schiff.

En chauffant de l'acide ellagique sec avec 5 ou 6 fois son poids de chaux dans un courant d'hydrogène, on observe que la masse se charbonne en grande partie. Il se dégage de l'eau, et une petite quantité d'acide ellagique échappe à la réaction. En répétant l'expérience avec la chaux sodée, les auteurs ont obtenu exactement le même résultat.

L'acide ellagique ordinaire n'est pas attaqué par l'acide iodhy-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1237.

drique même concentré, à la température de 200°. Il se transforme seulement en acide anhydre qui, dans ces conditions, forme de très beaux cristaux.

L'acide chlorhydrique n'attaque pas non plus l'acide ellagique, même à la température de 280°. Il y a également production d'acide anhydre bien cristallisé.

La potasse caustique fournit un composé qui se présente sous la forme d'aiguilles légèrement grisâtres, et qui possède la composition $C^{12}H^{10}O^6$. Ce composé est un *hexaoxydiphényle*; chauffé dans un courant d'hydrogène avec la poudre de zinc, il donne une grande quantité de diphényle. Il fond au-dessus de 250°. Il se dissout assez facilement dans l'eau chaude et dans l'alcool bouillant, moins bien dans l'eau et dans l'alcool froids. Il est peu soluble dans l'éther bouillant, dans la benzine, le sulfure de carbone et le chloroforme.

Sa réaction en présence de la potasse caustique est caractéristique : lorsqu'on introduit un petit fragment d'alcali dans une de ses solutions très étendues, la liqueur prend une coloration violette intense. Cette coloration devient rouge, puis jaune-brunâtre. Si l'on ajoute une nouvelle quantité d'eau, la coloration devient jaune-rougeâtre. Le perchlorure de fer donne une coloration jaune-brunâtre, très intense, mais qui disparaît rapidement. Après addition de quelques gouttes de lessive de soude, cette coloration vire au bleu; puis au violet, si l'on emploie un excès d'alcali. La coloration ne se produit pas, si l'on ajoute une trop grande quantité de perchlorure de fer. Les sels ferreux donnent, dans la solution d'*hexaoxydiphényle*, une coloration bleue; au bout d'un certain temps, on voit se déposer un précipité floconneux bleu noirâtre.

L'acétate de plomb précipite la même solution en blanc; ce précipité devient rapidement bleu, puis très foncé.

L'eau de baryte donne aussi un précipité blanc, qui devient bientôt bleu et finalement brunâtre.

L'acétate de cuivre fournit un précipité floconneux rouge brunâtre; l'azotate d'argent, un précipité brun-verdâtre.

Avec une lessive de soude, il se forme une coloration bleue qui ne tarde pas à virer au rouge; après addition d'une petite quantité de soude, la coloration bleue reparait. Ces réactions colorées ne se produisent bien nettement que dans les solutions très étendues.

Les auteurs ont préparé le dérivé hexacétylé du nouveau composé. Ce dérivé cristallise en beaux prismes blancs, très durs. Il fond à 170°. Sa stabilité est remarquable. Une solution alcoolique de potasse seule peut le détruire à chaud.

L'acide nitrique décompose l'hexaoxydiphényle avec formation d'acide oxalique. Si l'on chauffe le même composé avec un mélange de chromate potassique et d'acide sulfurique, il se produit de l'acide carbonique et de l'eau.

À côté de l'hexaoxydiphényle, il s'est formé une quantité notable d'*hexaoxydiphénylène-acétone* $C^{13}H^8O^7$. Cette acétone chauffée avec de la poudre de zinc a donné du fluorène. Elle fond à une température très élevée ; à 250°, elle noircit sans avoir encore subi un commencement de fusion. Elle est peu soluble dans l'eau chaude, presque insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone. Un petit morceau de potasse ou de soude caustique donne dans la solution aqueuse de l'acétone en question, une coloration jaune-brunâtre. En agitant, on fait passer cette coloration au jaune-rougeâtre, puis au rouge-carmin. Si l'on étend la solution, la coloration devient jaune.

L'addition d'un alcali dans une solution alcoolique de l'acétone détermine la formation d'un précipité vert. Si l'on ajoute de l'eau, la même coloration rouge-carmin se produit et le précipité se dissout. Le perchlorure de fer colore en bleu-verdâtre une solution très étendue, et détermine un précipité bleu-noirâtre dans les solutions concentrées. Ce précipité se redissout dans un excès d'eau. Une lessive de soude produit dans les solutions, suivant leur degré de concentration, une coloration rouge ou brune, et quelquefois un précipité brunâtre.

Les sels ferreux donnent la même coloration que dans les solutions d'acide pyrogallique.

L'acétate de plomb détermine un précipité vert clair, qui devient rapidement foncé.

L'acétate de cuivre provoque une coloration vert foncé.

En présence du carbonate de sodium, l'acétone se comporte comme en présence des alcalis, et il y a dégagement d'acide carbonique.

Les auteurs ont constaté la formation d'une petite quantité d'acide pyrogallique, dans la fusion de l'acide ellagique avec la potasse caustique. Cette formation est due, suivant eux, à une

réaction secondaire. Une certaine quantité d'acide ellagique échappe à la réaction.

En fondant l'alcool ellagique avec la soude caustique, les auteurs ont obtenu un composé cristallisé en aiguilles brillantes et incolores, assez longues, devenant grisâtres par l'exposition à l'air. Ce composé fond au-dessus de 230° , et noircit déjà à cette température. C'est un hexaoxydiphényle distinct de celui obtenu dans la fusion avec la potasse caustique. Il est moins soluble dans l'eau que son isomère, et cette propriété permet de séparer les deux composés. Il se dissout assez facilement dans l'alcool, plus difficilement dans l'éther, le chloroforme, la benzine et le sulfure de carbone. Une lessive de potasse colore sa solution aqueuse en rouge de sang ; en étendant la solution, on voit cette coloration passer au brun, au vert foncé, puis au jaune-clair après quelques minutes. Quelques gouttes de perchlorure de fer déterminent une coloration verte passagère. Cette coloration devient brune, si l'on ajoute une plus grande quantité du réactif. Une lessive de soude donne un précipité brun-noirâtre dans la solution d'hexaoxydiphényle additionnée de perchlorure de fer. Cette même solution est colorée en bleu-violet, puis en rouge-violet par le carbonate de sodium. Si l'on chauffe, la coloration devient brune.

Les sels ferreux donnent la même réaction que dans la solution d'acide pyrogallique.

L'acétate de plomb donne un précipité brun sale.

La lessive de soude produit les mêmes réactions que la lessive de potasse dans la solution du nouveau composé. En outre, il y a dégagement de gaz carbonique.

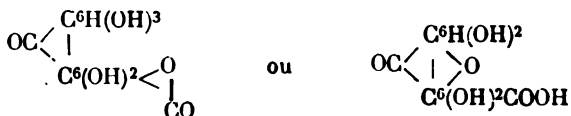
Les auteurs ont remarqué que la fusion avec la soude caustique ne donne pas naissance à l'*hexaoxydiphénylène-acétone*, et que la quantité d'hexaoxydiphényle formé dans cette réaction est sensiblement moins grande que celle du composé isomérique, produit dans la fusion avec la potasse.

Ils proposent d'appeler le premier de ces composés γ -*hexaoxydiphényle*, et le second β -*hexaoxydiphényle*. Quant à l'isomère, dont la découverte est due à Liebermann, il devra être désigné par la lettre α .

Tous ces isomères présentent des propriétés et des réactions caractéristiques à côté d'un certain nombre de propriétés et de réactions communes. On peut donc les séparer et les définir très nettement.

Se fondant sur l'ensemble des faits nouveaux observés par eux, les auteurs admettent que l'acide ellagique dérive de deux molécules d'acide gallique avec perte d'une molécule d'hydrogène *et de deux* molécules d'eau.

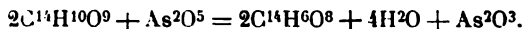
L'acide ellagique possède d'après cela, une constitution exprimée par l'une ou l'autre des formules suivantes :



Les auteurs admettent la première de ces formules, et considèrent l'acide ellagique comme l'anhydride *hexahydroxy-diphénylène-acétone-carbonique*.
W. Æ.

Sur la constitution de l'acide ellagique; par M. HUGO SCHIFF (1).

L'acide digallique, chauffé pendant plusieurs heures à 160° avec de l'acide arsénique, est transformé en anhydride ellagique :

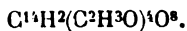


Suivant une opinion ancienne de l'auteur, l'acide ellagique présentait la composition suivante :

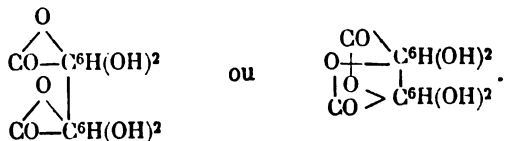


le corps ainsi obtenu ayant été préalablement desséché à 100° à l'air.

Plus récemment, l'auteur a cherché à préparer un dérivé hexacétylé de l'acide ellagique, mais le composé qu'il a obtenu contenait seulement 4 groupes acétyle, et répondait à la formule



Se basant sur ce fait, il a cru devoir adopter pour l'anhydride ellagique, l'une ou l'autre des deux formules de constitution :

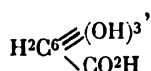
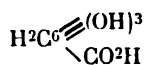


(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1533.

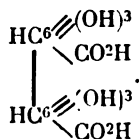
Ces formules expliquent l'existence du dérivé tétracétylé, ainsi que la formation de l'acide ellagique en partant de l'acide digallique ou de l'éther gallique en solution alcaline.

Elles montrent également pourquoi l'auteur n'a pu réussir à étherifier l'acide ellagique, ni à l'hydrogéner pour le transformer en acides gallique ou tannique.

En réalité, l'acide ellagique contient 2 molécules d'eau. Si l'on considère 2 molécules d'acide gallique :

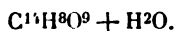


l'acide ellagique desséché à l'air sera :

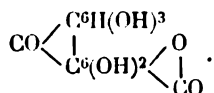


Cette formule semble indiquer que les 2 molécules d'eau contenues dans l'acide ellagique, doivent être éliminées d'une manière semblable et à la même température. Or, il n'en est rien : la première molécule est facilement enlevée entre 95° et 100°, tandis que la seconde disparaît à une température beaucoup plus élevée ; l'anhydride ellagique ne commence à se sublimer qu'à 220° environ.

L'auteur avait déjà proposé, pour rendre compte des faits, d'adopter la formule

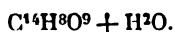


Dans un mémoire récent (voir la note précédente, p. 168) MM. Barth et Goldschmiedt ont admis pour l'acide ellagique la constitution suivante :

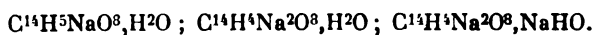


L'auteur fait remarquer que cette formule explique mieux que toutes les autres, les différences notables observées dans la fixité des 2 molécules d'eau ; elle permet aussi de bien se rendre compte de la manière dont l'une ou l'autre de ces molécules se

combine avec l'anhydride ellagique. Cependant l'auteur croit devoir maintenir la formule anciennement proposée par lui :

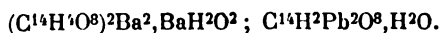


On connaît 3 sels de sodium de l'acide ellagique



On connaît les sels de potassium analogues.

Le sel de baryum et le sel de plomb ont pour formules



Le sel de plomb possède exactement cette composition lorsqu'il a été desséché à l'air.

Ces formules correspondent à celles de l'acide ellagique et de son anhydride; elles montrent, en outre, que les sels basiques sont les sels normaux.

W. G.

Sur les dérivés de l'orthocrésylènediamine; par MM. A. LADENBURG et L. RÜGHEIMER (1).

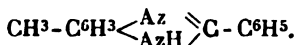
Orthocrésylènediamine et acétophénone. — Les auteurs ont montré antérieurement (t. 29, p. 261) que lorsqu'on fait réagir l'orthocrésylènediamine sur l'aldéhyde benzoïque, 2 molécules de ce dernier composé réagissent sur 1 molécule d'orthocrésylènediamine avec élimination de 2 molécules d'eau.

Lorsqu'on remplace l'aldéhyde benzoïque par l'acétophénone, la réaction se passe un peu différemment et les deux composés ne réagissent que molécule à molécule.

On chauffe au bain d'huile dans un petit ballon ouvert molécules égales des deux corps en laissant monter graduellement la température jusqu'à 180°, puis on maintient cette température pendant 36 heures. On obtient ainsi une masse pâteuse que l'on épuise à chaud par l'acide chlorhydrique étendu. Par le refroidissement, et quelquefois aussi lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré, on obtient le chlorhydrate de la base sous la forme de fines aiguilles que l'on purifie par cristallisation dans l'acide chlorhydrique étendu avec addition d'un peu de noir ani-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 951.

mal. On obtient la base libre en décomposant ce sel par le carbonate de soude et on la purifie par cristallisation dans l'alcool étendu ; elle se présente alors sous la forme d'aiguilles fusibles à 240°. Ce composé est la benzénylorthocrésylènediamine



M. Kelbe a obtenu le même composé, renfermant seulement les éléments de l'eau en plus, en réduisant la mononitrobenzoparaluide par Sn et HCl. (*Bull. Soc. chim.*, t. 25, p. 417.)

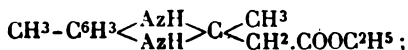
La réaction de l'acétophénone sur l'orthocrésylènediamine peut être représentée par l'équation :



Les auteurs n'ont pas vérifié directement la présence du méthane.

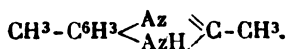
Ether acétoacétique et orthocrésylènediamine. — On mélange à froid les deux corps à molécules égales ; au bout de quelque temps, il se sépare de l'eau et le mélange se prend en une masse cristalline que l'on purifie par cristallisation dans de la ligroïne bouillant au-dessous de 100°.

Ce composé se présente alors sous la forme d'aiguilles incolores fusibles à 82° et répond à la formule



il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique ; les alcalis ne le précipitent pas de cette dernière dissolution ; le perchlorure de fer colore ces dissolutions en rouge.

Lorsqu'on chauffe ce corps au bain d'huile à 107° et qu'on laisse monter graduellement la température à 116°, il distille de l'éther acétique et il reste dans le ballon un composé bien cristallisé qui, après avoir été purifié par cristallisation dans l'eau, fond à 198-199° et qui est de l'éthénylcrésylènediamine



C. GCH.

Sur la séparation de l'ortho-xylène et de ses isomères et sur une nouvelle xylidine ; par M. WROBLEVSKY (1).

La présence de l'ortho-xylène dans l'huile de goudron a été démontrée par M. Jacobsen. Il l'a séparé de ses isomères en passant par les dérivés sulfoconjugués.

M. Wroblevsky, en travaillant avec les dérivés amidés, a trouvé une méthode de séparation, qui est plus simple et plus rapide. Les xylènes mélangés, extraits du goudron, sont nitrés, réduits et transformés ainsi en un mélange de méta- et d'ortho-xylidine.

On chauffe ce mélange avec de l'acide acétique cristallisable, molécule à molécule, pendant trois jours, et après refroidissement, on obtient une masse qu'on soumet à la distillation fractionnée.

Au-dessous de 310° , il passe de l'eau, de l'acide acétique et de l'acétate de xylidine ; au-dessus de 320° , on recueille de l'acétoxylide fondant à 127° , qui est un dérivé méta, comme l'auteur l'a montré précédemment. On reprend les produits qui ont passé au-dessous de 310° par la soude qui met en liberté un mélange des xylidines : celles-ci viennent nager sur la liqueur. On les distille avec la vapeur d'eau et on recommence sur elles toute la série précédente de traitements.

Après traitement à l'acide acétique et refroidissement, le produit ne se prend plus en masse, et la partie qui distille au-dessus de 320° cristallise plus difficilement que la première fois, et fond à plus basse température. Quant au produit qui passe avant 310° , le traitement par la soude isole une xylidine qui est l'ortho-dérivé.

C'est un liquide qui brunit à l'air, bout à 215° , ne se solidifie pas à -20° ; sa densité est 0,9942 à 20° ; les acides s'y combinent en donnant des sels bien cristallisés.

Le chlorhydrate $C^6H^3(CH^3)^3.AzH^2.HCl + \frac{1}{2}H^2O$ forme des tables facilement solubles dans l'eau, se sublimant comme le chlorhydrate d'ammoniaque, et est précipité de sa solution aqueuse par l'addition d'acide chlorhydrique concentré.

L'azotate $C^6H^3(CH^3)^3.AzH^2.AzO^3H$, forme de grandes tables

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1226.

rhombiques, légèrement teintées en rose ; 2,7 parties de ce sel sont solubles dans 100 parties d'eau.

Le sulfate acide $C^6H^3(CH^3)^2.AzH^2.SO^4H^2 + 2\frac{1}{2}H^2O$ est très soluble dans l'eau, cristallise en tables brillantes, perdant 2,5 % d'eau sur l'acide sulfurique ; même à 135°, il ne perd pas toute son eau. Mais le dosage d'acide sulfurique a montré que ce sel contient $2\frac{1}{2}$ molécules d'eau.

En dissolvant la xylidine dans l'acide oxalique, on obtient l'oxalate acide $C^6H^3(CH^3)^2.AzH^2.C^2H^2O^4$.

En faisant réagir le chlorure d'acétyle sur la xylidine en solution dans l'acide acétique cristallisable, on obtient l'acétoxylide $C^6H^3(CH^3)^2.AzH.C^2H^3O$; celle-ci cristallise en belles tables brillantes fondant à 131°. Toutes les propriétés de cette xylidine montrent bien qu'elle est différente de ses isomères.

L'auteur a voulu établir directement la constitution de cette xylidine en la traitant par l'acide azoteux et en décomposant l'azoamidoxylidine pour régénérer l'hydrocarbure. Mais cette décomposition n'en fournit que des traces. Le produit principal est une huile, qui se solidifie après un certain temps ; cristallisée dans l'alcool, elle fond à 56°. L'auteur n'a pas pu déterminer sa nature ; mais ses propriétés se rapprochent du nitro-orthoxy-lène décrit par M. Jacobsen.

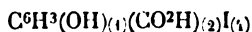
Voici le tableau des propriétés des trois xylidines isomériques.

XYLIDINES.	MÉTA.	ORTHO.	PARA.
Point d'ébullition.....	212°	215°	220-221°
Point de fusion de l'acétoxylide.....	137°	131-132°	138-139°
Chlorhydrate.....	$C^6H^3AzH^2.HCl$	$C^6H^3AzH^2.HCl + \frac{1}{2}H^2O$	$C^6H^3AzH^2.HCl + H^2O$

M. B.

Sur l'acide para-oxysalicyllique ; par M. A. GOLDBERG (1).

L'auteur a repris l'étude de l'acide paraïodosalicyllique

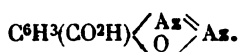


et de l'acide para-oxysalicyllique correspondant, pour faire dispa-

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 40, p. 359 à 381.

raître les contradictions qui existent encore entre les travaux de Lautemann (*Rép. chim. pure*, 1862, p. 190); de Liechti (t. 13, p. 533); de Demole (t. 24, p. 87); de von Rakowsky et Leppert (t. 25, p. 30); de W. Fischer enfin (*Liebigs Ann. des Chim.*, t. 180, p. 347).

L'acide iodosalicylique a été préparé en partant de l'acide paranitrosalicylique fusible à 228°, composé facile à purifier et parfaitement défini au point de vue de sa constitution. Cet acide est d'abord réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique; l'étain est précipité par l'hydrogène sulfuré et le liquide, débarrassé de l'hydrogène sulfuré par la chaleur, est traité, après refroidissement, par le gaz azoteux. On obtient ainsi l'acide diazosalicylique



Ce même corps diazoïque se forme en petite quantité lorsqu'on fait passer un courant de gaz azoteux dans une solution étherée d'acide salicylique; le produit principal de cette réaction est l'acide paranitrosalicylique fusible à 228°.

Pour transformer l'acide paradiazosalicylique en acide paraoxysalicylique, on peut suivre deux procédés: ou bien on le convertit par l'acide iodhydrique en acide paraïodosalicylique que l'on fond avec de la potasse; ou bien on le décompose directement par l'eau bouillante. D'après les recherches de l'auteur, on obtient, dans les deux cas, le même acide paraoxysalicylique.

1. L'acide iodhydrique en solution concentrée agit déjà à froid sur l'acide diazosalicylique, et la réaction s'achève à une douce chaleur; l'acide iodé est lavé à l'eau, dissous dans l'ammoniaque et précipité par l'acide chlorhydrique. L'acide paraïodosalicylique est en cristaux rhombiques microscopiques, fusibles à 196°; en le dédoublant par cristallisation fractionnée en quatre portions, l'auteur n'a pas constaté de différences entre ces portions.

Lorsqu'on introduit l'acide paraïodosalicylique humide dans de la potasse en fusion, on le transforme en acide paraoxysalicylique; l'opération est terminée lorsqu'une portion du produit dissoute dans l'eau ne précipite plus par l'acide chlorhydrique. La masse fondue est alors reprise par l'eau, sursaturée par l'acide chlorhydrique et épuisée par l'éther, qui s'empare de l'acide paraoxysalicylique brut.

La solution de cet acide est traitée par l'acétate de plomb, qui

précipite un corps étranger dont il sera question plus loin; plusieurs traitements à l'acétate de plomb sont nécessaires pour décolorer complètement l'acide paraoxysalicylique. Cet acide $C^6H^3(OH)_4(CO^2H)_2$ cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles ou en prismes incolores, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond à 196-197°. Distillé avec de la pierre ponce, il fournit exclusivement de l'hydroquinone. Le chlorure ferrique le colore en un beau bleu foncé. Le nitrate d'argent ammoniacal précipite la solution ammoniacale en blanc, mais très rapidement il s'opère une réduction.

L'éther éthylique $C^6H^3(OH)_2(COOC^2H^5)_2$ se prépare facilement en faisant bouillir la solution alcoolique de l'acide, après l'avoir additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique. Il forme des cristaux fusibles à 75° et possède une odeur agréable de fruits.

Le corps précipitable par l'acétate de plomb, qui se trouve mélangé à l'acide para-oxysalicylique brut, doit être considéré comme un anhydride de cet acide; porté à l'ébullition avec l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu, il se transforme en acide para-oxysalicylique.

II. Lorsqu'on chauffe l'acide paradiazosalicylique avec de l'eau pure, il se forme une petite quantité d'acide paraoxysalicylique, mais la majeure partie se convertit en une matière visqueuse. Les résultats sont plus favorables si l'on ajoute préalablement assez d'acide sulfurique pour dissoudre l'acide diazoïque à l'état de sulfate; on obtient ainsi plus de 50 % du rendement théorique en acide para-oxysalicylique. L'acide produit dans cette réaction fond à 197° et se confond, par tous ces caractères, avec l'acide paraoxysalicylique préparé avec l'acide paraïodosalicylique.

A. H.

Action de la soude caustique en fusion sur certains acides aromatiques; par MM. L. BARTH et J. SCHREDER (1).

Les auteurs ont déjà fait voir que l'action exercée par la soude ou la potasse en fusion sur les substances aromatiques n'était pas la même. Ils exposent dans ce mémoire les résultats fournis par la fusion des acides aromatiques avec la soude caustique. Une réaction est commune à tous ces acides, c'est la perte

(1), *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1255.

d'acide carbonique; puis il s'en effectue une deuxième qui varie selon la nature de l'acide employé. Dans les acides aromatiques à chaîne carboxylée longue, cette dernière est presque entièrement détruite. Les auteurs ont entrepris ce travail non dans le but unique d'étudier la réaction qui se passe dans cette fusion, qui se rapproche quelque peu d'une distillation sèche (car l'acide est fondu avec 8 à 10 fois son poids de soude caustique), mais dans l'espoir d'obtenir des corps plus hydroxylés, comme cela a lieu pour certains phénols.

Acide benzoïque. — Cet acide a été fondu avec 8 à 10 fois son poids de soude caustique dans une capsule d'argent. La réaction est énergique, et il faut chauffer progressivement pour éviter un boursoufflement brusque de la matière fondue; il se dégage en même temps une grande quantité de gaz inflammables. Le produit de cette fusion a été saturé par un acide et épuisé par l'éther qui n'a rien dissous. Comme il y a eu formation de gaz inflammables, les auteurs ont recommencé une nouvelle fusion dans une cornue en fer munie d'un réfrigérant, afin de condenser les matières volatiles. L'opération terminée, on recueille dans le récipient, qui exhale une forte odeur de diphényle, une huile aromatique surnageant une couche d'eau. Cette huile a été distillée au bain-marie; elle a laissé un résidu de diphényle et le liquide volatil constituait de la benzine. La formation de diphényle s'explique facilement par l'action des parois chaudes de la cornue sur la benzine.

L'*acide trimellique* fournit, outre les produits sus-mentionnés, un corps bouillant à une température plus élevée que la benzine et qui est probablement du styrol.

L'*acide salicylique*, fondu avec de la soude à 350°, fournit du phénol; le rendement n'en est pas très fort, car il y a oxydation d'une partie du phénol formé. En élevant la température davantage, on obtient des produits de condensation.

Les *acides oxybenzoïque et paroxybenzoïque*, fondus à 360° avec de la soude, donnent les mêmes produits que l'acide salicylique.

L'*acide protocatéchique* se dédouble en présence de la soude vers 330-350° en pyrocatéchine.

Acide dioxybenzoïque. — Il n'est décomposé par la soude qu'au-dessus de 350°; le produit de la fusion saturé par un acide et repris par l'éther, a fourni de la résorcine. Le rendement de

ce dernier corps est très notable (environ 80-85 % du rendement théorique). Cette réaction offre un grand intérêt en ce sens que c'est le premier cas de la transformation de l'acide dioxybenzoïque en benzine dihydroxylée. Récemment, l'un des auteurs s'est appuyé sur cette réaction pour prouver la constitution symétrique de l'acide dioxybenzoïque.

L'acide α -dioxybenzoïque fournit de la résorcine dans les mêmes circonstances que l'acide dioxybenzoïque.

L'acide *gallique*, fondu rapidement avec de la soude, fournit de l'acide pyrogallique qui, décomposé à son tour, donne naissance à un composé cristallisé qui pourrait bien être de l'hexaoxydiphényle. Les auteurs reviendront, du reste, sur cette réaction.

Acide phlorétique. — Les auteurs ont espéré, en choisissant un acide à chaîne latérale longue, obtenir du phlorol, mais la chaîne latérale a été complètement transformée en carboxyle, ce qui a donné naissance à de l'acide paroxybenzoïque. Si l'on prolonge la fusion, l'acide paroxybenzoïque formé se transforme en phénol.

Acide hydroparacoumarique. — Cette fusion avec la soude ne donne pas de résultats bien nets. On a pu constater la présence de l'acide acétique et du phénol.

L'acide *paracoumarique* se transforme par la fusion avec la soude en acide paroxybenzoïque.

L'acide *oxytéréphthalique* est presque complètement transformé en acide carbonique; on retrouve de petites quantités d'acides salicylique et oxybenzoïque.

H. G.

Sur la formule du quercitrin et de la quercétine; par MM. C. LIEBERMANN et S. HAMBURGER (1).

Quoique les résultats analytiques obtenus par les divers chimistes qui ont étudié ces composés ne présentent pas de divergences notables, les formules qu'on en a déduites sont très variées; ceci tient surtout à ce que l'on n'en a étudié que peu de dérivés.

Les auteurs ont d'abord voulu vérifier l'opinion de Hlasiwetz, d'après laquelle il existerait un certain nombre de quercitrins

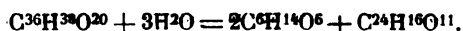
1; *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1178.

différant par la nature du sucre qui y est engagé. Ils ont extrait eux-mêmes le quercitrin de 3 variétés de quercitron, en suivant la marche indiquée par Zwenger et Dronke (1). Tous ces quercitrins, ainsi que deux échantillons commerciaux (Trommsdorff, Schachardt), offraient la même composition et leurs produits de dédoublement se sont montrés identiques.

Le quercitrin pur, se présentant en petites aiguilles d'un jaune pâle, à éclat argentin, a été analysé après dessiccation à 125-130°. Les résultats ont été conformes à ceux de Hlasiwetz et de Rigaud. Ils s'accordent bien avec la formule $C^{36}H^{28}O^{20}$ (Rigaud a admis la formule $C^{36}H^{40}O^{21}$).

L'analyse de la quercétine a conduit à la formule $C^{24}H^{16}O^{11}$; les résultats analytiques sont conformes (à $\pm 1/2$ % de carbone près) à ceux de Rigaud, Hlasiwetz, Zwenger et Dronke.

Les formules admises par les auteurs se fondent en partie sur des expériences quantitatives de dédoublement. Le quercitrin a fourni en moyenne (pour les 5 échantillons examinés) 61,21 % de quercétine, et 46,37 % d'isodulcite. La quercétine était pesée après dessiccation à 130°, et l'isodulcite était dosée par la liqueur de Fehling. Ces résultats sont très voisins de ceux qu'exige l'équation suivante (60,76 % de quercétine, et 46,087 d'isodulcite :



Le sucre de ce dédoublement (que Rigaud envisageait comme $C^{12}H^{30}O^{15}$) est bien, et dans tous les cas, l'isodulcite, ainsi qu'on l'a constaté directement par les caractères et par l'analyse. L'opinion de Hlasiwetz, rappelée plus haut, et fondée surtout sur l'existence de ce sucre admis par Rigaud, n'est donc pas fondée.

Les auteurs ont répété une expérience de M. Loewe, d'après lequel le quercitrin se transforme en quercétine, sous l'influence de l'eau à 110°, sans produire de sucre, ce qui établirait que la quercétine n'est pas un glucoside. Cette assertion est erronée, car le quercitrin est à peine attaqué dans ces conditions.

Pour contrôler la formule de la quercétine, et, par suite, celle du quercitrin, les auteurs ont préparé les dérivés suivants, dont l'analyse a confirmé les formules.

Acétyle-quercétine $C^{24}H^{14}O^{11}(C^2H^3O)^2$. On l'obtient facilement

(1) Répertoire de Chimie pure t. V p. 506.

en faisant bouillir la quercétine avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium. Elle cristallise dans l'alcool en belles aiguilles, fusibles à 196-198°.

Dibromoquercétine $C^{24}H^{14}Br^2O^{11}$. Obtenue par addition de 2 parties de brome à 3 parties de quercétine délayée dans l'acide acétique. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un jaune clair.

La *dibromacétylquercétine* $C^{24}H^{12}Br^2O^{11}(C^2H^3O)^2$ forme des aiguilles blanches, fusibles à 218°.

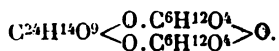
La *sodium-quercétine*, déjà décrite par Hlasiwetz, renferme $C^{24}H^{14}Na^2O^{11}$. La quercétine renferme donc deux hydroxyles, ce qui résulte déjà de l'existence du dérivé diacétylé.

Tétrabromoquercitrin $C^{36}H^{34}Br^4O^{20}$. On opère comme pour la bromoquercétine, en ayant soin de bien refroidir et en employant un excès de brome. Contrairement à ce qui était à craindre, la quercétine n'est pas dédoublée par HBr résultant de la réaction. On fait cristalliser dans l'alcool le produit cristallin formé. Le tétrabromoquercitrin se dédouble, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu, en isodulcite et *tétrabromoquercétine* $C^{24}H^{12}Br^4O^{11}$, qui cristallise en petites aiguilles jaunes.

La *tétrabromodiacétylquercétine* $C^{24}H^{10}Br^4O^{11}(C^2H^3O)^2$, obtenue à l'aide de cette dernière, et de l'anhydride acétique, cristallise en belles aiguilles blanches, qui fondent à 226-228°.

Potassium-quercitrin $C^{36}H^{36}K^2O^{20}$. Précipité jaune obtenu en ajoutant une solution alcoolique de potasse à une solution alcoolique saturée à froid de quercitrin. Les acides le décomposent en régénérant le quercitrin. La composition de ce corps montre que le quercitrin renferme deux hydroxyles comme la quercétine, ce qui a lieu de surprendre si l'on admet que, dans les glucosides, le reste sucré est fixé par l'oxygène de l'hydroxyle. Ce fait, qui s'observe aussi pour la xanthorhamnine, s'expliquerait en admettant que les groupes hydroxyliques de la matière sucrée participent à la formation des combinaisons salines des glucosides. Cette explication trouve un appui direct dans l'existence de l'*isodulcite sodique* $C^6H^{12}Na^2O^6$, qui se précipite sous la forme d'une poudre cristalline, lorsqu'on mélange les solutions alcooliques de soude et d'isodulcite.

De ce qui précède, les auteurs concluent que la quercétine a pour formule $C^{24}H^{14}O^9(OH)^2$, et le quercitrin :



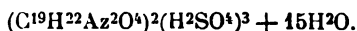
Sur les produits d'oxydation de la quinine ;
par M. Zd.-H. SKRAUP (1).

L'auteur confirme pour la quinine la formule $C^{20}H^{24}Az^2O^2$; le chloroplatinate de cet alcaloïde perd son eau déjà à 100° et non à 140° seulement comme l'a indiqué Laurent.

Pour oxyder la quinine, on a dissous son sulfate dans 12 à 15 parties d'eau, additionnée d'une quantité d'acide sulfurique nécessaire pour convertir en sulfate neutre tout le potassium du permanganate à employer, soit une quantité suffisante pour fournir 4 atomes d'oxygène à 1 molécule de quinine. Le permanganate, en solution à 3 %, est ajouté peu à peu à la solution du sulfate de quinine, refroidie à 0° . Durant la première moitié de l'opération, la décoloration se produit rapidement; elle a lieu ensuite beaucoup plus lentement.

La solution filtrée de bioxyde de manganèse est neutre et colorée en jaune; elle renferme de l'acide formique. Le produit principal de la réaction est contenu dans le précipité; pour l'en retirer, on épuise celui-ci par l'alcool bouillant faible. Ce produit cristallise par le refroidissement en prismes incolores, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool absolu et dans l'éther. Il se dissout facilement dans l'eau additionnée d'un alcali, ainsi que dans les acides étendus. Sa solution aqueuse est précipitée par les solutions métalliques. C'est donc un corps analogue à la cinchoténine, et l'auteur le nomme *chiténine*. Sa composition est représentée par la formule $C^{19}H^{22}Az^2O^4 + 4H^2O$; il ne perd toute son eau qu'à 120° ; à 130° il jaunit, puis brunit.

La chiténine est une base faible; elle donne un *sulfate acide* cristallisé en fines aiguilles, et renfermant :



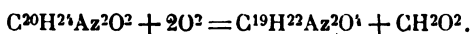
Le *chloroplatinate* $C^{19}H^{22}Az^2O^4 \cdot H^2PtCl^6 + 3H^2O$ est un précipité jaune clair, cristallisable en lamelles oranges.

La chiténine est sans aucun doute identique avec le corps que M. Kerner a désigné sous le nom de *dihydroxyle-quinine* (t. 12, p. 176). Peut-être aussi la substance récemment décrite

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1104.

par MM. Hoogewerff et van Dorp (t. 33, p. 90) renfermait-elle un peu de chiténine.

La transformation de la quinine en chiténine est semblable à celle de la cinchonine en cinchoténine, et se représente par l'équation :



L'acide chromique oxyde plus profondément la quinine, comme cela a lieu pour la cinchonine, qui produit ainsi l'acide cinchoninique. Dans ce cas, en opérant de la même manière, on obtient un acide, l'*acide quininique*, cristallisable en prismes anhydres $\text{C}^{11}\text{H}^9\text{AzO}^3$. Son sel d'argent est $\text{C}^{11}\text{H}^8\text{AzO}^3\text{Ag}$. Les sels de baryum et de calcium sont assez solubles ; le sel de cuivre l'est moins.

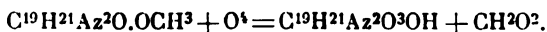
Les eaux-mères de l'acide quininique renferment encore un ou plusieurs acides incristallisables, dont l'étude, comparée à celle des acides cinchoméronique et oxycinchoméronique, pourra porter quelque lumière sur la constitution de la quinine et de la cinchonine.

ED. W.

Sur la constitution des alcaloïdes du quinquina ;
par M. Zd.-H. SKRAUP (1).

L'introduction d'un groupe acétyle ou benzoyle dans la molécule de la quinine et de la cinchonine, effectuée par M. Schutzenberger, a fait conclure que ces alcaloïdes renferment de l'hydroxyle. Mais, d'après M. Wright, ces dérivés acétylés ne régénèrent pas les alcaloïdes primitifs par la saponification, mais leurs isomères amorphes, la quinicine et la cinchonicine ; il serait donc possible que le groupe hydroxylique résultât de cette transformation qui précéderait la substitution du groupe acide.

L'oxydation de la quinine et de la cinchonine donnant naissance à une molécule d'acide formique, comme l'a montré l'auteur, tendrait à faire admettre dans ces bases le groupe *méthoxylique*. Cette oxydation serait alors représentée, pour la quinine, par exemple, par l'équation :



Cette interprétation est contraire à celle qui résulte des expé-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1107.

riences de M. Zorn (t. 10, p. 347 et t. 21, p. 514), sur l'action de HCl sur les bases du quinquina, action qui donnerait naissance à des dérivés chlorés par substitution de Cl à OH, sans élimination de chlorure de méthyle.

L'auteur a répété les expériences de M. Zorn, en remplaçant HCl par HBr. Il ne se produit que des traces de bromure de méthyle, et le produit obtenu avec la cinchonine est analogue à celui qui résulte de l'action de HCl; c'est le bromhydrate d'une base bromée : $C^{10}H^{13}Az^2OBr \cdot 2HBr$ (1). La présence de l'oxygène dans ce produit est attribuée par M. Zorn à de l'eau de cristallisation, quoique celle-ci ne puisse être éliminée par la chaleur. Il est plus probable que l'oxygène fait partie de la molécule même du corps. La quinine se comporte comme la cinchonine.

Ce produit bromé, et il en est sans doute de même du produit chloré, cède son brome à l'oxyde d'argent, et l'on obtient ainsi un corps très alcalin, soluble dans l'eau, mais très altérable.

D'après l'auteur, la réaction s'explique, en admettant qu'il se produit en même temps de l'hydroxyle et du bromure de méthyle; mais ce dernier, au lieu d'être éliminé, s'ajoute au reste, de manière à le convertir en une base quaternaire.

Le groupe méthoxyle de la cinchonine ne paraît pas faire partie du reste quinolique. L'auteur représente cette base, ainsi que la cinchonidine, par la formule $C^9H^8Az - C^9H^{13}Az - OCH^3$; l'isomérisie de ces deux alcaloïdes résulte sans doute d'une différence de position des groupes. Quant à la quinine, plusieurs formules analogues se présentent à l'esprit, mais avant de décider quelle est la plus vraisemblable, il faudra connaître la nature de l'acide quininique.

ED. W.

Sur la production de l'acide cincheméronique par la quinine et sur l'identité de cet acide avec l'acide pyridine-dicarbo-nique; par MM. H. WEIDEL et M. de SCHMIDT (2).

L'acide azotique transforme la cinchonine en quatre acides (t. 22, p. 564). La quinine ne produit ainsi qu'un seul de ces

(1) La composition de la base chlorée de Zorn, s'accorde mieux avec la formule $C^{10}H^{13}Az^2OCl$ qu'avec $C^{10}H^{13}Az^2OCl$.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1146.

acides, l'acide cinchoméronique. On fait bouillir la quinine avec 25 à 30 fois son poids d'acide azotique, jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne soit plus précipitée par l'ammoniaque, ce qui exige 2 ou 3 jours. On distille alors une partie de l'acide et on évapore le reste au bain-marie. Il reste ainsi un résidu sirupeux qui devient cristallin après deux jours. L'eau-mère séparée des cristaux est de nouveau traitée par l'acide azotique, et l'on obtient ainsi une nouvelle quantité de cristaux.

On purifie ces cristaux, qui constituent l'acide cinchoméronique impur, en les dissolvant dans une grande quantité d'eau bouillante, saturant par la craie et décomposant la solution filtrée et concentrée par l'acide azotique; la petite quantité d'acide oxalique contenue dans le produit reste dans le précipité calcaire. L'acide cinchoméronique se dépose en amas d'aiguilles jaunâtres, qu'on lave à l'eau froide et qu'on décolore en les redissolvant dans l'eau additionnée d'acide azotique et faisant bouillir avec du noir animal : le rendement est de 28 %.

L'acide cinchoméronique est peu soluble dans l'eau bouillante. Ses cristaux sont anhydres et fondent à 249-251°, en brunissant. Il est identique avec l'acide cinchoméronique de la cinchonine. Cet acide, auquel M. Weidel avait assigné la formule $C^{11}H^8Az^2O^6$ en l'envisageant comme tribasique, est en réalité un acide bibasique et sa formule, confirmée par celle de ses sels est $C^7H^5AzO^4$. La différence de composition centésimale porte principalement sur l'azote; la première formule en exige 10,60%; la seconde 8,38%, et la moyenne des analyses est 8,67 %. L'acide obtenu par la cinchonine était plus difficile à purifier, et retenait de l'acide quinolique.

Le sel de sodium neutre $C^7H^5Na^2AzO^4$, obtenu en neutralisant l'acide libre par CO^3Na^2 , forme de petits cristaux brillants, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il renferme $2H^2O$ qu'il perd à 110°.

Le sel acide $C^7H^4NaAzO^4$, préparé avec l'acide libre et le sel neutre, cristallise en petits prismes incolores, devenant rapidement opaques, assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Séché à l'air, il est anhydre.

Le sel calcique neutre, déjà décrit, renferme $C^7H^5CaAzO^4 + 3H^2O$.

L'acide cinchoméronique est un acide pyridène-dicarboxinique $C^5H^3Az(COOH)^2$, comme l'avait prévu M. Skraup; mais il est différent de celui que M. Dewar a préparé à l'aide de la picoline, qui fond à 241°, et qui donne avec le sulfate ferreux

une coloration rouge. Il n'est pas identique non plus avec l'acide de même composition obtenu par MM. Ramsay et Dobbie (t. 30, p. 521), en oxydant la quinine par le permanganate, ni avec l'acide de MM. Hoogewerff et van Dorp (t. 33, p. 91), fusible à 244°, soluble dans l'eau, envisagé par eux comme un acide tricarbonique.

L'amalgame de sodium transforme l'acide cinchoméronique en un acide non azoté, l'acide cinchonique, qui a pour formule $C^7H^6O^5$ et non $C^{11}H^{14}O^6$, que lui avait attribuée d'abord M. Weidel. Cet acide cinchonique perd CO^2 sous l'influence de la chaleur, et se transforme en *acide pyrocinchonique*.

Cet acide pyrocinchonique fond à 90° et distille à 212-215°; il cristallise dans l'eau en tables rhomboïdales nacrées. Son analyse s'accorde avec la formule $C^{10}H^{10}O^5$ précédemment admise; mais sa densité de vapeur conduit au poids moléculaire $C^8H^6O^5$, formule qui exige la même composition centésimale que $C^{10}H^{10}O^5$. Le dédoublement de l'acide cinchonique en CO^2 et acide pyrocinchonique a donc lieu suivant l'équation très simple :



L'acide cinchoninique $C^{10}H^7AzO^3$ donne de l'acide quinolique $C^9H^6Az^2O^6$, et de l'acide cinchoméronique lorsqu'on le traite par l'acide azotique. L'acide quinolique est évidemment le premier terme de cette oxydation, car il fournit directement l'acide cinchoméronique par l'action de l'acide azotique. Ce fait de la transformation d'un dérivé quinolique en un acide pyridène-dicarbonique est conforme à la production d'un acide $C^7H^5AzO^4$, par l'oxydation de la quinoline (Hoogewerff et van Dorp). ED. W.

Recherches sur la cinchonidine ; par MM. Zd. H. SKRAUP et G. VORTMANN (1).

Les faits signalés dans ce mémoire ont déjà été résumés dans une note de M. Skraup (voir t. 33, p. 356). Ils portent sur la composition de la cinchonidine dont la formule, comme celle de la cinchonine, est, d'après les auteurs, $C^{10}H^{22}Az^2O$; et sur ses produits d'oxydation par le permanganate de potassium. Nous

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 197, p. 226.

nous bornerons ici à la description de la cinchoténidine, le principal de ces produits, et de ses dérivés.

La *cinchoténidine* $C^{18}H^{20}Az^2O^3$ est assez soluble dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'eau froide ($\frac{1}{500}$). L'alcool absolu bouillant n'en dissout que $\frac{1}{600}$ environ ; la dissolution ne dépose pas de cristaux par le refroidissement, mais, par son évaporation, elle abandonne la cinchoténidine en cristaux filamenteux incolores. Ce même corps cristallise de sa solution aqueuse en prismes allongés, limpides, qui deviennent opaques à l'air. Ces cristaux renferment $3H^2O$; ils appartiennent au type clinorhombique et présentent les faces h^1 , m , a^1 , o^1 . Rapport des axes = 1,121 : 1 : 0,457 ; inclinaison de l'axe oblique $91^\circ 48'$ (M. de Lang). Ils fondent à 256° en brunissant. Ses solutions présentent une certaine fluorescence, mais celle-ci est peut-être due à la présence d'un peu de quinine. Sa solution aqueuse est neutre. Elle se dissout dans les acides étendus et dans les alcalis ; ces solutions laissent en général par l'évaporation un résidu sirupeux ; la combinaison sulfurique seule a pu être obtenue cristallisée.

La cinchoténidine donne, avec le nitrate d'argent, un précipité grenu blanc ; à l'ébullition, il se produit une légère réduction du sel d'argent. Avec le sulfate de cuivre, on obtient un précipité bleu-verdâtre pâle. L'acide sulfurique concentré dissout la cinchoténidine ; la solution devient jaune, puis brune lorsqu'on la chauffe.

La cinchoténidine est lévogyre : $\alpha_D = -189^\circ$.

Le *sulfate de cinchoténidine* cristallise, quoique difficilement, en beaux prismes incolores, très solubles dans l'eau et renfermant $(C^{18}H^{20}Az^2O^3)_2SO^4H^2 + 2\frac{1}{2}H^2O$. Sa solution aqueuse est fluorescente et acide.

Le *chloroplatinate* $(C^{18}H^{20}Az^2O^3)_2(HCl)^4PtCl^4$ cristallise en lamelles orangées brillantes ou, par l'évaporation lente de sa solution chlorhydrique, en grandes tables minces du type orthorhombique. Sa composition diffère de celle des chloroplatinates en général et notamment de celui de la cinchoténine en ce qu'elle accuse un excès d'acide chlorhydrique.

ED. W.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Sur la viabilité des schizomycètes à l'abri de l'oxygène.

Dans un mémoire publié en 1877(1), M. Gunning, d'Amsterdam, avait soumis à une critique sévère les divers procédés que l'on a proposés pour réaliser des milieux privés d'oxygène, et il était arrivé à cette conclusion, évidente du reste, que, dans aucun cas, on ne possède la certitude absolue d'avoir enlevé la totalité de ce gaz. Pour rechercher des traces d'oxygène libre, il emploie le précipité blanc de ferrocyanure ferroso-potassique que produit le ferrocyanure de potassium dans une solution de sulfate ferreux pur ; le bleuissement de ce précipité constitue la réaction la plus sensible de l'oxygène libre.

Pour priver un milieu peu oxygéné des dernières traces d'oxygène, du moins autant que possible, M. Gunning y introduit soit le ferrocyanure ferroso-potassique humide, soit une solution de glucose additionnée de soude et d'une petite quantité de carmin d'indigo. Il n'opère, du reste, que dans des appareils en verre, fermés à la lampe, évitant tout emploi de ligatures, de bouchons, de robinets, etc.

Ces études préliminaires faites, M. Gunning (2) a cherché à résoudre la question capitale, à savoir si les ferments de la putréfaction sont viables à l'abri de l'oxygène. On le sait, d'après les idées que M. Pasteur a introduites dans la science, la putréfaction et les fermentations, en général, sont corrélatives à une vie sans air de certains organismes inférieurs. Les expériences de l'auteur ont porté sur un grand nombre de matières éminemment putrescibles, tels que : décoction de levûre, urine, chair musculaire, albumine, lait, etc., qui ont étéensemencés avec une goutte d'infusion de pois ou d'eau albumineuse, toutes deux en putréfaction. Voici les principaux résultats auxquels il est arrivé :

1° Dans des vases en verre remplis autant que possible de

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 16, p. 314.

(2) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 17, p. 266.

matières putrescibles, privés d'air au moyen d'une trompe à mercure ou chargés d'un gaz inerte, puis scellés à la lampe, la putréfaction commence, dure un court laps de temps, puis s'arrête. La matière putrescible reste alors inaltérée.

2° Le temps qui s'écoule entre la fermeture de l'appareil et le moment où les phénomènes de la putréfaction cessent est plus court ou plus long, suivant que la construction et la capacité de l'espace gazeux des appareils, la puissance de la trompe ou la pureté des gaz inertes ont permis d'exclure plus ou moins complètement l'oxygène.

3° La putréfaction passagère du commencement peut être supprimée presque complètement, si l'appareil permet l'introduction d'un mélange absorbant l'oxygène, et s'il est exposé ensuite à une température de 0° pendant un temps suffisamment long (un mois), pour que l'on puisse admettre que la totalité de l'oxygène ait disparu.

L'appareil étant porté ensuite à 40°, on n'observe aucune putréfaction.

4° Dans tous ces cas, les organismes de la putréfaction sont tués. Si, après un temps suffisant, on ouvre avec précaution les appareils, de manière à ce que l'air atmosphérique soit privé de germes avant de venir au contact de la matière putrescible, celle-ci reste inaltérée.

M. Gunning conclut de ces faits que les organismes de la putréfaction ont besoin d'oxygène pour vivre et se développer.

M. Nencki(1) vient de reprendre les expériences de M. Gunning et arrive à une conclusion opposée. M. Nencki introduit, par exemple, une infusion de pancréas ou un liquide albumineuxensemencé par une goutte de suc pancréatique putréfié dans un ballon à long col, met celui-ci en communication avec une pompe pneumatique et fait bouillir le contenu en chauffant à 40°. L'ébullition ayant duré 15 à 20 minutes, il ferme le ballon à la lampe et le maintient à 40°. Le liquide ne tarde pas à se troubler et à entrer en putréfaction; au bout de trois semaines, on trouve une faible pression dans l'appareil, la majeure partie de la matière albuminoïde a disparu, et les ferments se sont beaucoup multipliés. Le résultat a été exactement le même dans huit expériences.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 49, p. 377.

Dans une autre série d'expériences, l'appareil est disposé de telle manière que le liquide se putréfie à l'abri de l'oxygène dans une atmosphère d'azote ou de gaz carbonique, mais les gaz formés peuvent s'échapper dans l'atmosphère. Les putréfactions s'opèrent encore plus énergiquement dans ce cas, ce qui montre que les produits gazeux engendrés par les schizomycètes exercent une action délétère sur ces organismes; et, d'après l'auteur, c'est précisément à l'accumulation des produits gazeux qu'il faut attribuer l'arrêt de la putréfaction que M. Gunning et aussi lui-même ont toujours observé dans les expériences faites en vase clos. Le résultat tout à fait négatif de certaines expériences de M. Gunning s'explique, d'après l'auteur, par le manque des ferments anaérobies de la putréfaction dans les matières avec lesquelles Gunning aensemencé les solutions.

Nencki adopte entièrement les idées de M. Pasteur sur la nature anaérobie des ferments de la putréfaction. Quant au fait bien connu que la putréfaction, comme la fermentation alcoolique, s'opère plus rapidement et plus énergiquement au contact de l'air, M. Nencki en cherche la raison dans l'élimination constante des produits gazeux de la putréfaction.

Dans la profondeur d'un liquide en putréfaction, l'oxygène n'a pas accès, et la pellicule bien connue qui recouvre les liquides a précisément pour rôle, d'après M. Pasteur, de consommer l'oxygène qui tendrait à pénétrer dans le liquide. L'examen microscopique des schizomycètes, qui se développent à différentes profondeurs du liquide en putréfaction, vient à l'appui de cette opinion. A la surface, on trouve presque exclusivement des bacillus et souvent des mucors; dans la profondeur, les coccus isolés, ou associés par deux ou trois, prédominent énormément. Ce n'est que vers la fin de la putréfaction que les coccus deviennent beaucoup plus rares, et alors le fond du liquide est également envahi par des bacillus et des microbactéries.

M. Nencki présume que les coccus sont précisément ces formes de schizomycètes qui sont viables à l'abri de l'oxygène. Les putréfactions qui s'opèrent dans le gros intestin sont produites par eux, et on les trouve aussi dans certains épanchements purulents chroniques. Le pus fétide d'un abcès par congestion et d'une pleurésie purulente renfermait une multitude de coccus qui avaient envahi et détruit en partie les leucocythes. Ces liquides purulents contenaient les produits ordinaires de la

putréfaction, et l'auteur a pu en retirer du phénol et de l'indol.

M. Gunning, enfin, combat dans un mémoire tout récent (1) les expériences de M. Nencki, et surtout les conclusions que ce savant en a tirées. En maintenant les résultats de ses anciennes expériences, M. Gunning fait remarquer :

1° Combien il est peu probable que les ferments anaérobies aient manqué dans les liquides d'ensemencement de ses expériences, comme le suppose Nencki;

2° Que rien ne prouve que M. Nencki ait exclu complètement l'oxygène dans ses expériences; l'ébullition dans le vide est un moyen très imparfait pour expulser l'oxygène : on peut faire bouillir le liquide des appareils pendant des heures entières sans atteindre le point où le ferrocyanure ferroso-potassique n'est plus bleui; à plus forte raison, une ébullition de 15 à 20 minutes, comme dans les expériences de Nencki, ne saurait suffire pour réaliser des milieux privés d'oxygène;

3° Que l'arrêt de la putréfaction et la mort des ferments ne doivent pas être attribués exclusivement à l'accumulation des produits volatils qui agiraient comme toxiques. Pour apprécier l'influence de ces produits, l'auteur a fait une série d'expériences sur la putréfaction de la gélatine dans des appareils semblables remplis d'hydrogène, d'air atmosphérique et d'oxygène pur, et recevant, en outre, dans une partie spéciale de la potasse, destinée à absorber le gaz carbonique produit. Le résultat de ces expériences, que l'auteur se propose, du reste, de confirmer, a été le suivant : la putréfaction avait détruit le moins de gélatine dans l'hydrogène, le plus dans l'oxygène, preuve que la présence de l'oxygène favorise le développement des ferments de la putréfaction, et que l'arrêt de celle-ci n'est pas provoqué uniquement par l'accumulation des produits volatils : ces produits, étant les mêmes dans les trois cas, auraient dû agir de la même manière.

A. H.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 20, p. 434.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Extraction du soufre.

(Brevet anglais 713, du 21 février 1879.)

Le soufre contenu dans les roches, ou dans la masse de Laming est volatilisé au moyen de la vapeur d'eau surchauffée. A cet effet, la vapeur, portée à la température convenable dans des serpentins chauffés, est amenée dans des cornues plates renfermant les matériaux pulvérisés dont il s'agit de volatiliser le soufre. La séparation du soufre s'effectue dans un serpentín plongé dans de l'eau chaude.

H. D.

Préparation industrielle de l'acide phosphorique au moyen des phosphates naturels.

M. A. Houzé propose d'extraire l'acide phosphorique des phosphates naturels en traitant ceux-ci par l'acide chlorhydrique, après une purification mécanique préalable. La liqueur étendue d'eau, puis filtrée ou décantée, est additionnée d'une solution concentrée de sulfate de soude jusqu'à précipitation complète de la chaux qu'elle renferme. Le liquide filtré contient alors, outre du chlorure de sodium, la totalité de l'acide phosphorique du phosphate primitif. On en élimine le chlorure de sodium par cristallisation.

H. D.

Extraction de la magnésie renfermée dans les dépôts provenant de la purification du jus de betteraves.

(Brevet allemand 9144, du 14 septembre 1879.)

On sait que, lors de la purification des jus de betteraves au moyen de la magnésie, celle-ci se précipite en entraînant avec elle des matières organiques. On peut extraire la magnésie et de l'ammoniaque de ce dépôt, en le calcinant dans une cornue inclinée, ouverte à sa partie supérieure, ou fermée, si l'on veut recueillir l'ammoniaque produite par la calcination. Les gaz ammoniacaux dégagés sont amenés dans un réservoir cylindrique

communiquant avec la cheminée, et contenant des fragments de gypse humide (non calciné) ou de kiesérite. On suture de temps en temps la solution de carbonate d'ammoniaque. H. D.

Traitement des gaz conformément de l'acide sulfureux.

(Brevet anglais 189, du 16 janvier 1879.)

Les gaz provenant du grillage des minerais, etc., traversent des conduits ou des chambres appropriés où se déposent les poussières entraînées. Ils passent ensuite par des tuyaux contenant du coke, des briques, ou autres matières analogues, imprégnés d'acide sulfurique; ainsi desséchés, ils sont amenés dans des tours remplies de charbon de bois, qui retient l'acide sulfureux, tandis que l'azote se dégage en totalité. Le charbon est préparé par calcination et refroidissement dans une atmosphère d'azote. On intercepte l'entrée des gaz lorsque le charbon est saturé, et l'on met l'appareil d'absorption en communication avec une pompe à air, ou bien on le chauffe vers 300-400° pour en dégager l'acide sulfureux. H. D.

Sur la formation de graphite par décomposition des dérivés cyanogénés.

D'après M. R. Pauli, le graphite qui se produit lors de la préparation de la soude caustique, au moyen des eaux-mères obtenues par le procédé Leblanc, doit sa formation à la décomposition des dérivés cyanogénés, notamment du ferrocyanure de sodium.

Cependant, on observe un dépôt de graphite, même lorsqu'on traite des liqueurs exemptes de ferrocyanure de sodium, cas qui se présente fréquemment en pratique. D'autre part, ce dépôt n'a pas lieu lorsqu'on entreprend l'évaporation de la liqueur et l'oxydation de ses composés sulfurés dans un vase en argent; on peut, dans ce cas, introduire dans le liquide une solution de ferrocyanure de potassium sans qu'il y ait formation de graphite.

Si l'on considère, en outre, que les chaudières en fonte employées dans l'industrie sont fortement attaquées durant l'opération, on pourra admettre avec vraisemblance que c'est l'attaque de la fonte qui donne lieu au dépôt de graphite. H. D.

Nouveaux procédés de fabrication de l'ammoniaque.

(Brevet anglais 1481, du 16 avril 1879.)

On calcine dans une cornue un azotate ou un azotite, notamment de l'azotate de baryum ou de potassium. Les gaz provenant de la décomposition sont mis en présence avec de la vapeur d'eau dans une seconde cornue chauffée et remplie de charbon : l'azote et l'hydrogène qui y sont mis en liberté s'unissent pour former de l'ammoniaque. On peut supprimer la seconde cornue en mélangeant, dans la première, l'azotate à décomposer avec un alcali hydraté et du charbon ; dans ce cas, il restera un résidu de carbonate alcalin.

La base qui constitue le résidu de la calcination est ramenée à l'état de nitrate par l'action de l'azote et de l'oxygène sous l'influence de l'électricité. A cet effet, on l'introduit dans un vase en grès, muni de quatre ouvertures, dont deux livrent passage à l'air et deux autres aux électrodes.

D'après un autre brevet des mêmes inventeurs, l'ammoniaque est préparée par l'action de l'hydrogène sur l'azote de l'air sous l'influence de l'électricité. L'hydrogène, obtenu par décomposition d'un courant de vapeur d'eau dans une cornue renfermant du charbon porté au rouge, est aspiré de cet appareil au moyen d'une pompe et comprimé dans un réservoir où il est refroidi et purifié. Un autre réservoir contient les gaz amenés du foyer de la cornue à l'aide d'une pompe ; ils y sont débarrassés de leur acide carbonique par de la chaux. L'hydrogène du premier réservoir et l'azote contenu dans le second sont introduits dans une caisse dans laquelle une roue en hélice provoque leur mélange intime. A la partie inférieure de la caisse est fixé un tube de verre renfermant les fils entre lesquels se produit l'étincelle électrique. Le tube est muni d'un robinet qui permet de régler le courant des gaz.

H. D.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 9 JUILLET 1880.

Présidence de M. Friedel.

Imprimés adressés à la Société :

Procès-verbaux des séances du comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse : 9 et 14 juin 1880.

Journal de la Société de pharmacie de Constantinople, n° de mai 1880.

MM. BILLAUDOT, ingénieur, 2, avenue Mélanie, à Bellevue ;
JODRAIN, manufacturier, place Jeanne-d'Arc ;
LACHATRE (Paul), pharmacien, 7, rue de Passy ;
RAYNAUD, 100, route de Flandre, à Pantin,

sont nommés membres résidants de la Société.

M. le président a le regret d'annoncer à la Société la mort de M. DE MONTGOLFIER, professeur à la Faculté des sciences d'Alger et, pendant qu'il habitait Paris, un des membres les plus assidus aux séances de la Société. M. de Montgolfier s'était fait connaître par des travaux intéressants, notamment sur les dérivés du camphre.

M. ECHSNER a retiré, des huiles provenant de la distillation sèche de la cinchonine, trois bases isomériques avec les bases pyridiques du goudron de houille.

Ces trois bases sont : 1° une lutidine bouillant à 165° ; 2° une collidine bouillant à 195° ; et 3° une parvoline dont le point d'ébullition est situé vers 220°. L'auteur a obtenu les deux premières bases à l'état de pureté ; il les a caractérisées par leurs densités de vapeur et par de nombreuses analyses, et a préparé plusieurs de leurs sels. Il a également préparé et analysé le chloroplatinate

de la troisième base. Il poursuit l'étude de ces trois nouveaux composés.

M. le président rend compte d'un mémoire de M. CRAFTS sur la densité de vapeur de l'iode.

M. le président présente une note de MM. VINCENT et DELACHANAL sur quelques propriétés des mélanges de cyanure de méthyle avec l'alcool ordinaire et avec l'alcool méthylique.

M. BONG adresse une observation, suivant laquelle des tuyaux de fer sont attaqués et perforés en quelques mois, aux environs des joints faits par simple contact, par les eaux de Vichy. M. BONG communique une autre note sur les résidus de la fabrication des huiles de schiste.

M. COLSON propose différentes modifications à la construction du baromètre.

M. FERNBACH, en traitant la glycérine par la potasse caustique, est parvenu à obtenir différents alcools et hydrocarbures de la série grasse.

M. le PRÉSIDENT fait part à la Société des résultats favorables déjà obtenus pour la souscription des parts de membres donateurs : elle dépasse à ce jour 20,000 francs; avec le concours des membres de la Société, nul doute que la souscription n'atteigne un chiffre permettant de réaliser bientôt les améliorations désirées.

SÉANCE DU 28 JUILLET 1880.

Présidence de M. Friedel.

Imprimés reçus par la Société :

Sur le décipium et ses principaux composés, par M. DELAFONTAINE, et *Nouvelles observations sur le philippium*, par LE MÊME.

Sitzungsberichte der Jenaischen Gesellschaft für Medicin und Naturwissenschaft.

Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft, nouvelle série, 1^{er} cahier du volume 7.

MM. ADOLPHE LACROIX, chimiste, 186, avenue Parmentier, et A. MAX, 31, rue des Petites-Écuries, sont nommés membres résidents.

M. A.-S. ATKINSON, 151, Westbourne-Terrace, à Londres, est nommé membre non résident.

M. MILLOT, en faisant agir un courant électrique sur le charbon de cornue, en présence de la soude ou de la potasse, a obtenu des matières noires, qui ont la propriété d'absorber l'azote de l'air.

M. CH. GIRARD a étudié les falsifications du cidre et les méthodes propres à les déceler.

M. VINCENT a constaté la formation tantôt de la sorbine et tantôt de la sorbite, dans la fermentation des baies de sorbier.

MM. PELLIEUX et ALLARY décrivent un procédé par dialyse, au moyen duquel ils parviennent à retirer des varechs l'iode en quantités supérieures à celles que fournit la méthode par inoïnération.

M. BOURCART a étudié l'action de l'aniline sur la safranine et la mauvéine. Le même auteur s'est occupé de chercher de nouveaux procédés de préparation de la géranioline, mais ses essais l'ont amené à la découverte de matières différant de la géranosine.

M. CLOUSNER se réserve l'étude des fractions inférieures à 165°, et supérieures à 220°, qu'il a obtenues dans la distillation de la cinchonine. Ces fractions renferment, suivant toute probabilité, d'autres bases pyridiques isomériques avec les bases du goudron de houille.

L'auteur a étudié quelques nouveaux sels de la lutidine bouillant à 165°. Le chloraurate, $C^7H^9AzHCl + AuCl^3$, est un sel d'un jaune éolant. En même temps se forme un autre sel, d'aspect semblable, ayant très probablement la formule



Si l'on traite la solution chaude de chlorhydrate de lutidine par une solution chaude de chlorure d'or, et qu'on fasse bouillir jusqu'à dissolution complète, il se dépose par le refroidissement un composé cristallisé en paillettes rouges très minces, dont l'aspect diffère totalement de celui des deux sels d'or. Ce composé n'a pas encore été analysé.

M. A. HENNINGER revient sur ses anciennes expériences, relatives à la réduction des alcools polyatomiques par l'acide formique. Il a préparé le tétrachlorure $C^4H^6Cl^4$, dérivé du carbure d'hydrogène C^4H^6 que l'on obtient lui-même, par réduction ultime de l'érythrite.

La comparaison de ce chlorure avec la tétrachlorhydrine de

l'érythrite $C^4H^6Cl^4$, préparée par l'action du perchlorure de phosphore sur cet alcool quadrivalent a montré leur identité parfaite. Tous les deux constituent de magnifiques cristaux prismatiques, incolores, très brillants, doués d'une odeur piquante particulière, fusibles à 73° . On en conclut que l'hydrocarbure C^4H^6 représente bien le radical de l'érythrite, et répond à la formule



On en conclut de plus que la réduction de l'érythrite par l'acide formique, comme celle de la glycérine, s'opère régulièrement sans changement isomérique.

Il est très probable que l'hydrocarbure C^4H^6 , qui, par toutes ses propriétés, se confond avec le crotonylène de M. Caventou, conduira à la synthèse de l'érythrite.

M. HENNINGER présente ensuite quelques observations relatives à un travail récent de M. Pekelharing sur la peptone (1). D'après ce dernier savant, la peptone serait insoluble à froid dans l'eau pure, et se précipiterait par neutralisation exacte de ses solutions; elle serait aussi précipitée par l'acide nitrique concentré. M. Henninger, avec la plupart des observateurs, considère, au contraire, comme caractéristique, la propriété des peptones, de ne pas précipiter dans ces conditions.

Ces divergences pourraient s'expliquer, en admettant que M. Pekelharing a obtenu la peptone plus pure, et surtout plus complètement débarrassée de sels qu'aucun de ses devanciers; mais cette hypothèse, très peu probable, est même inutile, vu que l'auteur assigne le nom de peptone à un produit intermédiaire entre la véritable peptone et la syntonine. Le mot peptone désigne, en effet, depuis Lehmann, le produit ultime de la digestion, et l'existence de produits d'hydratation moins avancée, plus proches de la syntonine, est au moins probable.

M. Pekelharing a répété, en outre, les expériences de M. Henninger, sur la déshydratation de la peptone, sous l'influence de la chaleur ou de l'anhydride acétique. Par l'action de la chaleur, il a obtenu une matière albuminoïde coagulable, confirmant ainsi les résultats annoncés par M. Henninger, puis par M. Hofmeister.

Si, dans le second cas, les essais n'ont pas donné le même

(1) *Pflüger's Archiv f. d. gesammte Physiol.*, t. 22, p. 185.

résultat, c'est que M. Pekelharing, a employé l'acide acétique cristallisable, à la place de l'anhydride acétique.

Les quatre notes suivantes sont arrivées après la séance du 23 juillet (1).

1° *Sur les réactions du chlorure antimonique sur le sulfure de carbone*, par MM. A. BERTRAND et Et. FINOT;

2° *Sur une combinaison d'hydrate de chloral et de camphre*, par MM. P. CAZENEUVE et IMBERT.

3° *Action des chlorures des acides sulfoconjugués sur l'urée*, par M. S.-U. ELANDER;

4° *Étude des réactions qui se produisent entre l'oxygène libre et les molécules bromées où les carbones sont unis par plusieurs liens*, par M. E. DEMOLE.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Application des appareils dialyseurs à membranes à l'extraction de l'iodé des sucs de varechs; par MM. J. PELLIEUX et E. ALLARY.

Pour bien faire comprendre l'utilité du procédé industriel qui fait l'objet du présent mémoire, il est indispensable que nous donnions une idée générale de la méthode suivie par nous, jusqu'à ce jour, pour l'obtention de la matière première qui alimente notre raffinerie de produits de varechs.

Les plantes marines, choisies et coupées par les pêcheurs, sont transportées aux fours d'incinération perfectionnés, que nous possédons sur les côtes de Bretagne; avant d'être brûlées, elles sont entassées, en masses énormes, sur des dallages cimentés et drainés, mis en communication avec des citernes.

Les fours ne pouvant consommer, chaque jour, qu'une faible partie de l'approvisionnement, les varechs ont le temps d'entrer en fermentation, ce qui cause un écoulement considérable d'un

(1) Pour ne pas retarder outre mesure la publication de ces notes, nous avons jugé opportun de les insérer dans le présent fascicule.

(Note du secrétaire de la rédaction.)

liquide chargé de matières organiques et contenant une notable quantité d'iode ; ce liquide doit donc être recueilli avec soin, c'est lui que nous traitons maintenant, par les dialyseurs, dans des conditions qui, comme on va le voir, sont très avantageuses et très pratiques.

Quant aux plantes qui ont ainsi fourni leur jus, elles sont incinérées, sans dessiccation préalable, dans le four Pellieux. A ce four, qu'on a pu juger lors de l'Exposition de 1878, est adjoint un évaporateur à palettes de Porion, qui utilise pour la concentration des liquides de fermentation les chaleurs perdues de l'incinérateur.

Jusqu'à présent, nous nous contentions, après avoir amené ces liquides à consistance sirupeuse, de les faire couler dans l'incinérateur, où ils brûlaient avec le varech et fournissaient leur contingent de cendres iodurées.

Mais l'expérience suivante, exécutée avec le plus grand soin, nous a édifiés sur la valeur de cette méthode par combustion.

Nous avons pris deux litres de jus de varech, concentré au Porion à 32° Baumé, au contact des gaz chauds provenant de la combustion des plantes dans le four Pellieux.

1° Un litre a été évaporé et le résidu soumis à une calcination au rouge sombre :

Iode trouvé dans les cendres = 1^{er},318 ;
Soit 1^k,318 par mètre cube de jus.

2° Un litre a été soumis au dialyseur de Graham :

Iode trouvé dans le liquide limpide,

Au-dessous de la membrane.....	9 ^{es} ,320
Iode resté dans le liquide organique au-dessus de la membrane.....	1 ^{er} ,109
	10 ^{es} ,429

Dans cet essai, fait à froid, l'iode total trouvé est donc 10^{es},429 par litre de jus ; soit 10^k,429 par mètre cube, au lieu de 1^k,318 obtenu par l'incinération d'un même volume du même liquide.

Valeurs comparatives des rendements dans les procédés mis en jeu dans le travail ci-dessus.

Dialyse en tenant compte de l'iode resté dans le liquide organique 100,00	}	calcination simple 12,637	}	1 ^{er} cas.
Dialyse non compté l'iode du résidu organique 100,00		calcination simple 14,141		2 ^e cas.

Dans le premier cas, le procédé par dialyse fournit près de 9 fois plus d'iode que la calcination, et, dans le second cas, 7 fois plus.

L'iode du résidu organique, restant après dialyse, a été déterminé après calcination de ce résidu ; mais, dans la pratique, il est facile de concentrer à nouveau et de soumettre encore une fois à la dialyse.

En présence de pareils chiffres, et considérant l'analogie qui existe entre les mélasses et les jus de varechs concentrés, nous avons fait breveter et mis en usage un procédé de traitement de ces derniers liquides, semblable à celui qui est employé dans les sucreries pour la séparation des sels de la mélasse.

Nous avons substitué à l'incinération l'emploi de l'osmogène Dubrunfaut, qui, sous un petit volume, peut traiter des masses considérables de liquide en un temps très court.

En résumé, notre fabrication est montée comme suit :

1° Les varechs qui ont fourni leur jus, sont introduits dans l'incinérateur Pellieux, où ils brûlent jusqu'à fusion de leurs cendres ;

2° Les jus sont introduits dans le four à palettes Porion, où au contact des gaz chauds de l'incinérateur, ils se concentrent tout en retenant les produits dissociés dans cet incinérateur (certains iodures, par exemple, entre autres sels) (1).

Ces jus, amenés de 32 à 40° Baumé, sont embarillés et transportés à notre raffinerie centrale, où ils sont traités par l'osmogène Dubrunfaut et transformés ainsi en liquides cristallisables,

(1) Ce sont ces iodures retenus qui se perdent de nouveau quand on incinère les jus.

propres à l'extraction de l'iode, sans qu'une calcination soit mise en jeu.

L'osmose doit avoir lieu à chaud, car, contrairement à ce qui se passe lors du travail de la mélasse, elle s'opère beaucoup mieux ainsi, dans le cas qui nous occupe, et en 10 fois moins de temps qu'à froid.

Nous devons, en terminant, rendre hommage à M. Dubrunfaut, qui, pour certains détails d'expérimentation, a bien voulu nous prêter le précieux concours de sa compétence, si grande en pareille matière.

Rappelons qu'il y a quelques années, un pharmacien de Brest, M. Herland a proposé, sous le nom de « traitement osmotique des varechs », le procédé suivant, pour l'extraction de l'iode, dans le but de proscrire complètement l'incinération des plantes marines.

Le varech était immergé (à l'état frais) dans une solution d'eau de chaux, dans laquelle les iodures venaient se dissoudre, par diffusion ; la solution était ensuite soumise à l'évaporation, pour l'obtention de l'iode dans des eaux-mères concentrées.

Ce procédé, abandonné par son auteur, était impraticable en grand, et cela pour les raisons suivantes :

Une quantité de 19,000 kilogrammes de varech frais étant en moyenne nécessaire pour fabriquer seulement 22 kilogrammes d'iode, on peut juger du volume considérable d'eau de chaux indispensable pour l'immersion.

Les frais d'évaporation devenaient donc énormes (1), même pour une fabrication très limitée ; de plus la diffusion, facile à déterminer, en agissant sur une seule plante mise au contact de beaucoup d'eau, devenait très incomplète dans le travail en grand ; la plus grande partie des iodures restait dans le tissu végétal ; la condition de « l'état frais des varechs, » indispensable pour éviter l'épanchement de liquides organiques dans l'eau de chaux, était impossible à réaliser, en marche régulière, car les varechs ne se récoltent pas chaque jour, au fur et à mesure des besoins d'une usine ; il faut, au contraire, s'approvisionner par avance, à de certaines époques.

Quiconque est compétent en matière industrielle, reconnaîtra sans peine combien notre procédé, fondé aussi sur le principe

(1) Outre l'eau de chaux, il y avait aussi à évaporer l'eau des varechs frais.

de la diffusion, diffère, au point de vue pratique, de la méthode de M. Herland.

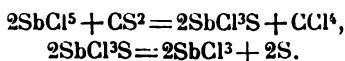
Sur les réactions du chlorure antimonique sur le sulfure de carbone; par MM. Armand BERTRAND et Et. FINOT.

D'après M. Klein, le chlorure antimonique, mélangé à du sulfure de carbone, donne lieu à une réaction très vive, en produisant du tétrachlorure de carbone, du trichlorure d'antimoine et du soufre.

Nous avons observé que cette formation simultanée de trichlorure d'antimoine et de soufre n'est, en réalité, qu'une réaction secondaire, résultat de la décomposition, par la chaleur, du sulfochlorure d'antimoine qui se forme tout d'abord.

En effet, si l'on vient à refroidir le ballon dans lequel on a fait le mélange de sulfure de carbone et de chlorure antimonique, aussitôt que la réaction a commencé, tout se prend en cristaux qui présentent toutes les propriétés du sulfochlorure d'antimoine (Cloëz, *Annales de chim. et de phys.*, t. 30, p. 374); si on continue alors la réaction en chauffant légèrement, on obtient, comme l'avait indiqué M. Klein, du trichlorure d'antimoine, du soufre et du tétrachlorure de carbone.

Le chlorure antimonique réagit donc sur le sulfure de carbone d'après les équations :



Étude des réactions qui se produisent entre l'oxygène libre et les molécules bromées où les carbones sont unis par plusieurs liens; par M. E. DEMOLE.

Les phénomènes qui se produisent à basse température entre l'oxygène libre et les corps non saturés sont à coup sûr intéressants.

D'une part, on a bien des chances de pouvoir embrasser l'ensemble des réactions qui s'effectuent entre les deux corps, ce qui ne me semble pas toujours le cas pour l'oxydation par l'oxygène naissant; d'autre part, il sera peut-être possible d'étudier par ce moyen les changements d'état qui surviennent dans les composés

à double liaison, lorsqu'une des liaisons vient à se rompre : autrement dit, il sera peut-être possible de savoir en quoi consiste la force que l'on appelle « atomicité ».

J'ai publié dans le présent recueil (t. 33, p. 204) une expérience qui montre comment l'éthylène dibromé $C^2H^2Br^2$ se transforme en bromure de bromacétyle et en un polymère du corps primitif par son simple contact avec l'oxygène de l'air, et mieux encore avec l'oxygène pur et sec.

En outre, j'ai prouvé que le dit $CH^2=CBr^2$ avait bien réellement cette constitution dissymétrique.

J'avais tout d'abord supposé que ce dernier corps fort instable perdait aisément HBr pour fournir un composé moins stable encore C^2HBr , lequel s'oxydait alors en fixant un atome d'oxygène et en se complétant par une molécule de HBr :



Bromure
de bromacétyle.

Une expérience très simple m'a prouvé qu'il n'en était pas ainsi.

Ayant fait arriver dans un même lieu, d'une part le gaz sec C^2HBr préparé d'après la méthode de M. Reboul, et un mélange de gaz oxygène et HBr secs, il se produisit de temps en temps de petites détonations, à mesure que C^2HBr s'enflammait, mais l'on n'observa dans les produits de la réaction aucune trace de bromure de bromacétyle ni d'acide correspondant, pas plus que de polymère de $C^2H^2Br^2$.

Il faut donc renoncer à cette manière de voir. La nouvelle interprétation que je propose se base essentiellement sur un phénomène qui est encore peu connu : c'est la substitution de l'oxygène au brome, produite par l'oxygène libre dans les molécules non saturées.

Je désire entrer ici dans quelques détails :

Il faut distinguer d'abord les corps bromés (ou chlorés) saturés, et ceux qui ne le sont pas. C'est un fait parfaitement établi que lorsque l'oxygène naissant agit sur un corps bromé, il prend fort souvent la place du brome. Avec l'oxygène libre, il en est absolument de même, à des températures variables il est vrai. Ainsi il est notoire qu'une solution concentrée de HBr, exposée

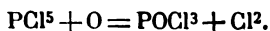
à l'air à la température ordinaire, perd peu à peu du brome qui colore en jaune la solution.

Ceci est également le cas pour une foule de composés chlorés ou bromés qui, mis à l'air un certain temps, se troublent, attirent l'eau et deviennent acides.

S'il ne se dégage pas de brome, c'est parce que ce dernier fait substitution avec l'hydrogène, et qu'au lieu de brome, c'est HBr qui se dégage.

Je reviendrai du reste prochainement sur quelques cas d'oxydation semblables, qui me paraissent intéressants.

A une température plus élevée, le même fait se répète. Ainsi il est bien connu que le perchlorure de phosphore fait échange, d'après Baudrimont, de 1 atome d'oxygène contre 2 atomes de chlore et qu'il prend ainsi naissance de l'oxychlorure de phosphore :



Mais, si l'on conçoit qu'il se puisse faire échange dans les molécules saturées, d'oxygène contre du brome, conçoit-on aisément que, dans les molécules non saturées, un phénomène semblable puisse se produire, et n'est-il pas plus simple d'admettre que ces dernières fixent tout simplement et directement un atome d'oxygène pour achever de se saturer ? En réalité, ce serait plus simple, mais cela n'est pas le cas. On sait, par exemple, que le corps PCl_3 absorbe aisément de l'oxygène à une certaine température pour se transformer en POCl_3 (Brodie). J'ai cherché à prouver que dans cette réaction une molécule du corps halogène se dégage ; seulement je suis parti de PBr_3 , au lieu de PCl_3 .

On a fait passer un courant d'oxygène sec pendant 1 heure $\frac{1}{2}$ dans du tribromure de phosphore (174-176°) maintenu à l'ébullition. Il s'est produit au bout d'un certain temps une explosion assez forte, suivie de plusieurs autres plus faibles et, à chaque explosion, on a observé un fort dégagement de brome. En même temps le haut du ballon se tapissait d'assez gros cristaux jaunes.

Ces cristaux ont été isolés et distillés ; ils se sont détruits en donnant d'abondantes vapeurs de brome et un liquide qui n'est autre que PBr_3 : ces deux corps se sont recombinés dans le récipient ; ce qui est une propriété caractéristique de PBr_3 . Du reste toutes les propriétés de ce corps ont été retrouvées. En même temps, on a observé la présence dans le ballon de POBr_3 . Ainsi

donc, l'action première de l'oxygène a été, non pas de se fixer sur PBr^3 , mais de déplacer tout d'abord Br^2 pour donner $\text{POBr}^?$. Le brome alors s'est combiné à PBr^3 en donnant PBr^5 , et à POBr pour donner POBr^3 .

Un autre exemple tiré de la série de l'éthylène où le déplacement du brome par l'oxygène est sans doute très remarquable, c'est l'action de l'air à la température ordinaire sur l'éthylène tribromé C^2HBr^3 .

Lennox (1), qui a étudié ce corps, a annoncé qu'exposé à l'air, il se changeait en une substance polymérique. En réalité, ce soi-disant polymère appartient à la série de l'éthyle et n'est pas autre chose que C^2HBr^5 . Il est du reste accompagné d'acide dibromacétique et d'eau. Les analyses donnent exactement les chiffres pour C^2HBr^5 . Décomposé en solution alcaline par KOH , il s'est transformé en C^2Br^4 fondant à 50° et possédant cette formule.

Enfin, soumis à la réduction par l'hydrogène naissant, le corps précédent C^2Br^4 a fourni de l'éthylène, absorbable par Br^2 en donnant $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$ bouillant à $128-130^\circ$. Or, en partant du corps C^2HBr^3 , on ne comprendrait pas qu'on pût obtenir C^2HBr^5 s'il ne se dégageait préalablement Br^2 , lequel sature C^2HBr^3 .

Voici maintenant l'expérience fondamentale sur laquelle repose mon interprétation.

On a fait passer un courant d'air très sec et assez lent, à la température ordinaire, dans l'éthylène dibromé pur (2). Après avoir traversé ce dernier, l'air passait dans un réfrigérant ascendant assez long, puis dans deux flacons laveurs à moitié pleins d'eau, dans un tube à chlorure de calcium, dans un tube en U entouré de glace et de sel marin et muni d'un ballon, puis enfin dans du brome.

La température du ballon où se trouvait $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^2$ n'a pas dépassé 40° .

Pendant toute l'opération qui a duré une dizaine d'heures, on n'a observé aucune trace d'éthylène dibromé, distillant dans le réfrigérant; du reste, en admettant que des traces de ce corps, qui bout vers 90° , aient pu se dégager, elles auraient probablement été retenues soit par le premier, soit par le second des

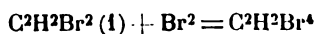
(1) *Chem. Soc. quart. J.*, t. 13, p. 206.

(2) 130 grammes environ.

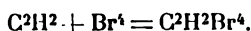
flacons laveurs, soit encore par le tube à chlorure de calcium, ou enfin, par le tube en U fortement refroidi. Toutefois, l'expérience une fois achevée, ce qu'il y a de fort intéressant, c'est que le brome du flacon final est en grande partie décoloré et qu'après avoir lavé le produit bromé avec de la potasse et de l'eau, l'avoir séché sur CaCl_2 , on retrouve une cinquantaine de grammes d'un produit bouillant vers $190-210^\circ$, en se détruisant en partie. L'analyse de ce corps conduit à la formule $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^4$. Après 210° , il passe encore très peu d'une combinaison paraissant être un polymère de $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^4$. Le corps $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^4$, a été soumis à l'action ménagée de la potasse alcoolique.

Il s'est produit une réaction assez marquée et après avoir repris par l'eau, lavé, séché, on a retrouvé de l'éthylène tribromé bouillant à $160-163^\circ$. Ce dernier, oxydé par l'oxygène libre à chaud, s'est transformé en bromure de dibromacétyle, lequel par l'eau chaude a formé de l'acide dibromacétique bouillant à $132-134^\circ$.

Le corps qui s'est formé dans le flacon à brome était donc évidemment $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^4$, formé par



ou :



Dans le tube à chlorure de calcium, on a retrouvé un peu de brome, aisément reconnaissable à son odeur. Dans le flacon recevant les gaz condensés par le mélange réfrigérant, on a retrouvé une trace du polymère solide de $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^4$.

Enfin, dans le ballon où s'est produit l'oxydation, on a retrouvé une très forte proportion de ce même polymère solide, accompagné d'un autre polymère de même formule et bouillant vers $220-230^\circ$. En le reprenant par la potasse froide, puis par l'eau, on l'obtient assez pur. Voici quelques chiffres d'analyse :

	Trouvé.	$n(\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^4)$.
C.	12,88-12,06-12,66-12,47	12,90
H.	1,47- 1,26- 1,35- 1,16	1,07
Br.	86,04	86,04

(1) $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^2$ représente soit le corps primitif bouillant vers 90° et entraîné par l'air, en dépit des précautions prises pour le retenir, soit un isomère de ce dernier, ne possédant qu'une liaison et dont je parlerai tout à l'heure.

Dans le ballon où l'expérience s'est faite, on a retrouvé en outre une certaine proportion de bromure de bromacétyle et d'acide bromacétique, puis une assez forte quantité d'acide bromhydrique. La présence de ces derniers acides est intéressante, car elle montre, me semble-t-il, que l'oxygène sec, agissant sur $C^2H^2Br^2$, non seulement opère la substitution de O à Br^2 , mais encore de O à H^2 , puisqu'il doit y avoir de l'eau pour détruire le bromure de bromacétyle. On a du reste dosé cet acide bromhydrique dans le ballon où s'est faite l'oxydation, après avoir eu soin de détruire le bromure de bromacétyle.

On a également dosé la quantité totale d'acides contenus dans cette solution, et la proportion d'acide bromhydrique trouvée était très sensiblement plus forte que celle qui devait équivaloir à la destruction de $C^2H^2Br^2O$ par H^2O , ce qui prouverait encore que le brome à l'état naissant se combine non seulement à $C^2H^2Br^2$ et à C^2H^2O , mais encore qu'il fait substitution avec l'hydrogène de ces corps pour fournir des dérivés substitués.

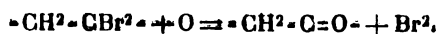
Voici, en définitive, ce que je pense de cette réaction :

Élément électro-négatif, l'oxygène, comme le chlore et le brome, agit d'une façon spéciale sur les corps à double liaison carbonée. Il paraît délier une de ces liaisons en donnant des molécules encore moins saturées que précédemment ; mais, tandis que le chlore et le brome, grâce à leur nature monovalente, se fixent de suite à ces deux valences rendues libres, l'oxygène ne le fait pas, attendu que le corps qui prendrait ainsi naissance ne serait probablement pas stable.

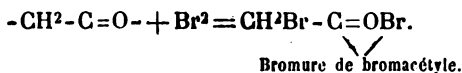
Il me paraît possible qu'en vertu d'un état, que nous ne connaissons encore que très imparfaitement, la molécule déliée, douée d'une grande volatilité, se dégage et traversant tous les appareils, flacons laveurs, etc., vienne se saturer dans le brome pour donner $C^2H^2Br^4$.

En même temps, la molécule déliée se polymérise pour fournir $n(C^2H^2Br^2)$.

Enfin, et surtout à température élevée, elle fait échange de ses deux bromes contre 1 atome d'oxygène :



Le brome est alors repris par les deux bouts de la chaîne et donne



La formation d'un corps très volatil ne possédant qu'une liaison entre ses deux atomes de carbone, et provenant de l'action de l'oxygène sur le même corps, mais possédant deux liaisons, cette formation, dis-je, est une simple hypothèse qui demande à être appuyée par des expériences beaucoup plus précises que celles qu'on peut citer jusqu'à présent.

Ce sur quoi je désire insister aujourd'hui, c'est sur la substitution très facile et très normale de l'oxygène au brome, dans les molécules non saturées, par l'oxygène libre et à une basse température.

Vevey, 2 août 1880.

Action des chlorures des acides sulfoconjugués sur l'urée ;
par M. S.-U. ELANDER.

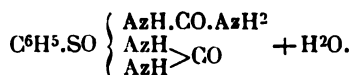
Si l'on fait réagir 1 molécule d'urée sur 1 molécule de chlorure phénylsulfureux à des températures différentes, on trouve toujours que la moitié seulement du chlorure entre en réaction. Si l'on chauffe 1 molécule du chlorure et 2 à 3 molécules d'urée, la réaction s'établit lorsque le mélange est entré en fusion. En général, la température d'un bain-marie paraît la plus convenable pour obtenir une réaction nette. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et la masse se solidifie bientôt. Après le refroidissement, on dissout le résidu dans l'eau bouillante, et cette solution, en se refroidissant, laisse déposer des cristaux incolores groupés en masses semi-globuleuses, qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

L'analyse de ce corps a fourni les résultats suivants :

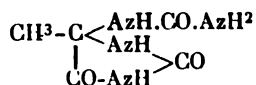
	a.	b.	c.	Théorie
				(C ⁶ H ⁵ .SO.Az ¹ H ⁵ .C ² O ² +H ² O).
C.....	36,85	36,90	36,85	36,92
H.....	4,82	4,98	4,95	4,62
S.....	12,69	12,58	—	12,31
O.....	24,27	24,28	—	24,61
Az.....	21,37	21,26	—	21,54

d'où l'on déduit la formule C⁶H⁵.SO.Az¹H⁵.C²O²+H²O.

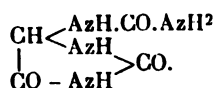
La formule rationnelle de cette combinaison n'est pas encore établie. On pourrait admettre la constitution suivante :



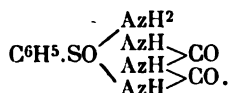
Le corps serait, dans ce cas, l'analogue du pyruvile de M. Gri-maux :



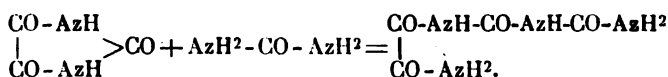
ou de l'allantoïne :



D'autre part, il n'est pas impossible que le corps soit un dérivé du biuret :



La réaction serait, dans ce cas, analogue à celle que M. Gri-maux a trouvée entre l'urée et l'acide parabanique (*Bull.*, t. 32, p. 121) :



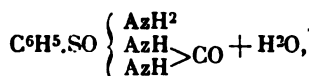
En effet, le composé donne, avec la potasse et le sulfate de cuivre, la coloration rouge du biuret.

Lorsque la température a été élevée, la réaction entre le chlo-rure et l'urée est différente.

Il se dégage de l'acide carbonique et on obtient des lamelles nacréées, dont l'analyse a fourni les résultats suivants :

	I.	II.
C.....	38,65	38,58
H.....	5,23	—
S.....	15,04	—
O.....	22,29	—
Az.....	18,79	—

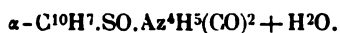
Ce qui correspond à la formule :



ou :



Le chlorure naphtylsulfureux - α donne, avec l'urée, un composé qui forme aussi des masses arrondies :



L'analyse de ce corps a fourni .

	Trouvé.		Calculé.
C.....	46,15	46,22	46,45
H.....	4,82	—	4,52
S.....	10,52	—	10,32
O.....	20,22	—	20,65
Az.....	18,27	18,31	18,06

L'auteur se propose d'étudier plus en détail ces corps, ainsi que leurs analogues.

Upsal, le 20 juillet 1880.

Sur une combinaison d'hydrate de chloral et de camphre ;
par MM. P. CAZENEUVE et IMBERT.

L'hydrate de chloral cristallisé, mélangé à du camphre cristallisé, donne bientôt un liquide qui se forme avec un abaissement de température dû certainement au changement d'état physique.

Ce liquide est incolore, visqueux comme la glycérine, tache le papier comme une essence, a une saveur piquante, une odeur qui rappelle à la fois l'hydrate de chloral et le camphre.

Ce liquide est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'éther, les essences. Il a un pouvoir rotatoire de 44° à droite, à la température 19° .

Il ne peut distiller sans décomposition, même à basse température sous pression réduite.

L'eau exerce sur ce corps une action décomposante et dissout l'hydrate de chloral. Si cette eau renferme déjà une certaine

proportion de chloral hydraté, sans être cependant saturée, elle ne décompose plus le liquide en question.

L'alcool, en dissolvant ce liquide, le décompose aussi, de telle sorte qu'il présente, en solution étendue dans l'alcool, le pouvoir rotatoire du camphre. Mais si on dissout ce liquide dans l'alcool tenant en solution une forte proportion d'hydrate de chloral, la décomposition du corps n'a plus lieu : *le pouvoir rotatoire du camphre est diminué considérablement.*

Cette observation optique nous porte à croire que nous avons affaire à une véritable combinaison. C'est là une combinaison moléculaire instable, analogue à celle que le camphre contracte avec l'alcool, comme Biot l'a signalé depuis longtemps. Avec les acides acétique et azotique, il contracte aussi une combinaison décomposable par l'eau.

On sait aussi que le camphre ramollit beaucoup de résines et gommes-résines (Planche), la gutta-percha (Fleury), avec disparition quelquefois de l'odeur propre du camphre. Nous ne sommes pas éloignés de croire que le camphre contracte ici encore une sorte de combinaison.

Ces faits, qu'il faut ranger à la limite des phénomènes chimiques proprement dits et du phénomène physique de la dissolution, sont dignes d'intérêt.

Sur les bases pyridiques ; par M. W. DEHSNER de CONINCK.

On sait que la distillation de la cinchonine avec la potasse donne naissance aux bases de quinoléine. A côté de ces bases, Greville Williams (*Annales de chim. et phys.*, t. 45, p. 488) a signalé la présence d'une base possédant la composition de la lutidine, et contenue dans une fraction passant à la distillation de 160° à 165°. Plus récemment, M. Wischnegradsky (*Bulletin Soc. chim.*, t. 33, p. 533), a isolé, dans les mêmes conditions, une base bouillant à 166°, qu'il regarde comme identique avec la base décrite par Greville Williams.

Si l'on distille 1 partie de cinchonine avec 3 parties de potasse caustique, on obtient une huile basique d'où l'on peut extraire plusieurs bases au moyen de nombreux fractionnements. Ces bases sont isomériques avec les bases pyridiques du goudron de houille ou de l'huile de Dippel. On a obtenu ainsi trois bases : une lutidine, une collidine et une parvoline.

Les produits bruts de la distillation fractionnée sont colorés en jaune; ils contiennent une substance étrangère, très adhérente, dont il est difficile de les débarrasser. Le procédé suivant fournit un excellent moyen de les purifier: on traite par un grand excès d'acide chlorhydrique étendu; on épuise deux ou trois fois la solution limpide par l'éther; on décompose par un excès de lessive de potasse concentrée, et on agite de nouveau avec l'éther. Le tout est séché sur la potasse caustique, puis distillé. En général, il est bon de répéter ce traitement plusieurs fois.

Les nouvelles bases étant ainsi purifiées, on les a soumises à une étude détaillée.

1° LUTIDINE. Elle constitue un liquide incolore, mobile, réfringent, très hygroscopique, d'une odeur spéciale et d'une saveur brûlante. Elle est presque insoluble dans l'eau, et bout d'une manière constante à 165-166°, sous une pression de 763 millimètres. Sa densité à zéro est de 0,95935.

Sa densité de vapeur, déterminée au moyen de l'appareil de M. V. Meyer, a été trouvée égale à 8,80 (densité calculée pour $C^7H^9Az = 8,71$).

L'analyse a donné :

- I. Matière = 0^{gr},3148; acide carbonique = 0^{gr}, 904; eau = 0^{gr}, 249.
- II. Matière = 0^{gr},2504; acide carbonique = 0^{gr},7186; eau = 0^{gr},1985.
- III. Matière = 0^{gr}, 214; azote = 24^{cc} à 16° et 754^{mm} de pression.
- IV. Matière = 0^{gr}, 177; azote = 19^{cc},7 à 17° et 759^{mm} de pression.

ou en centièmes :

	Théorie (C^7H^9Az).	Trouvé.			
		I.	II.	III.	IV.
C.	78,50	78,32	78,27	—	—
H.	8,41	8,78	8,60	—	—
Az.	16,08	—	—	12,97	12,90

Le chlorhydrate $C^7H^9Az.HCl$ se présente sous la forme de cristaux blancs, lamelleux. Il est excessivement déliquescent. Son analyse a donné :

- I. Matière = 0^{gr},223; chlorure d'argent = 0^{gr},2256.
- II. Matière = 0^{gr},300; acide carbonique = 0^{gr},640; eau = 0^{gr},198.

ou en centièmes :

212 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

	Théorie $C^7H^9Az.HCl$.	Trouvé.	
		I.	II.
C.....	58,53	—	58,20
H.....	6,96	—	7,33
Cl.....	24,74	24,72	—

Le *bromhydrate* $C^7H^9Az.HBr$ constitue de petits cristaux blancs ; il est déliquescent, mais moins que le chlorhydrate. Son analyse a fourni :

- I. Matière = 0^{gr},4917; bromure d'argent = 0^{gr}, 490.
 II. Matière = 0^{gr}, 243; bromure d'argent = 0^{gr},2435.
 III. Matière = 0^{gr}, 400; acide carbonique = 0^{gr},6515; eau = 0^{gr},202.

ou en centièmes :

	Théorie $C^7H^9Az.HBr$.	Trouvé.		
		I.	II.	III.
C.....	44,68	—	—	44,42
H.....	5,32	—	—	5,60
Br.....	42,55	42,36	42,64	—

Le *chloroplatinate* $(C^7H^9Az.HCl)^2.PtCl^4$, qui cristallise en belles paillettes d'un rouge orangé, a donné :

- I. Matière = 0^{gr},3206; platine = 0^{gr},1005.
 II. Matière = 0^{gr},4350; platine = 0^{gr},1365.

soit, en centièmes :

	Théorie $(C^7H^9Az.HCl)^2.PtCl^4$.	Trouvé.	
		I.	II.
Pt.....	31,47	31,35	31,38

Le chlorhydrate de lutidine est modifié par l'eau chaude, qui lui fait perdre deux molécules d'acide chlorhydrique. Le nouveau sel cristallise en belles paillettes d'un jaune clair dont la composition est exprimée par la formule :

$\left. \begin{array}{l} PtCl^2 \\ (C^7H^9)^2 \end{array} \right\} Az^2Cl^2,$		
	Calculé.	Trouvé.
Pt.....	35,62	35,45

La forme cristalline de ces différents sels n'a pu encore être exactement déterminée.

2° COLLIDINE. L'aspect de cette base rappelle tout à fait celui de la lutidine précédemment décrite. Elle est très hygroscopique et à peine soluble dans l'eau. Elle bout d'une manière constante à 195-196° sous la pression de 753^{mm},5. Sa densité à 0° est de 0,96562. Sa densité de vapeur, déterminée par le procédé de M. V. Meyer, a été trouvée égale à 4,25 (la formule C⁸H¹¹Az exige 4,19).

L'analyse a donné :

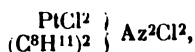
- I. Matière = 0^{gr},199; acide carbonique = 0^{gr},578; eau = 0^{gr},172.
 II. Matière = 0^{gr},192; acide carbonique = 0^{gr},558; eau = 0^{gr},165.
 III. Matière = 0^{gr},129; azote = 13^{cc} à 18° et 771^{mm} de pression.
 IV. Matière = 0^{gr},160; azote = 16^{cc} à 20° et 757^{mm},7 de pression.

ou en centièmes :

	Théorie C ⁸ H ¹¹ Az.	Trouvé			
		I.	II.	III.	IV.
C.....	79,33	79,21	79,26	—	—
H.....	9,10	9,60	9,55	—	—
Az.....	11,57	—	—	11,55	11,40

Le chloroplatinate (C⁸H¹¹Az.HCl)².PtCl⁴ constitue une poudre cristalline d'un rouge orangé. L'eau chaude la transforme de la même manière que le sel correspondant de lutidine.

Le chloroplatinate modifié



se présente sous la forme d'une poudre jaune cristalline dont l'analyse a donné :

	Théorie.	Trouvé.
Pt.....	33,90	33,70.

L'analyse du sel (C⁸H¹¹Az.HCl)².PtCl⁴ a conduit aux résultats suivants :

- I. Matière = 0^{gr},336; platine = 0^{gr},101.
 II. Matière = 0^{gr},367; acide carbonique = 0^{gr},391; eau = 0^{gr},130.

ou en centièmes :

	Théorie.	Trouvé.	
		I.	II.
C.....	29,38	—	29,05
H.....	3,65	—	3,93
Pt.....	30,12	30,05	—

On étudiera les produits d'oxydation de cette nouvelle collidine.

3° PARVOLINE. Cette base n'a pas encore été obtenue à l'état de pureté. Elle bout vers 220°. Son *chloroplatinate* constitue une poudre d'un jaune légèrement brunâtre, dont l'analyse a fourni les résultats suivants :

- I. Matière = 0^{gr},3466; platine = 0^{gr},1005.
 II. Matière = 0^{gr},3755; platine = 0^{gr}, 109.
 III. Matière = 0^{gr}, 400; acide carbonique = 0^{gr},4601 : eau = 0^{gr},162.

ou en centièmes :

	Théorie (C ¹⁰ H ¹² Az.HCl) ² .PtCl ⁴ .	Trouvé.		
		I.	II.	III.
C.....	31,67	—	—	31,37
H.....	4,10	—	—	4,50
Pt.....	28,90	28,99	29,02	—

Le léger excès de platine doit être attribué à la présence d'une très petite quantité de chloroplatinate de collidine mélangé.

Le tableau suivant permet de comparer les constantes physiques des bases pyridiques de l'huile de Dippel et de la cinchonine :

	BASES extraites de l'huile animale de Dippel.		BASES provenant de la distillation de la cinchonine.	
	Point d'ébullition.	Densité à zéro.	Point d'ébullition.	Densité à zéro.
Lutidine.....	155°,5	0,946	162°	0,95935
Collidine.....	179-180°	0,940	195°	0,96562
Parvoline.....	186°	—	Vers 230°	—

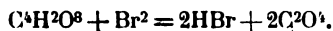
Laboratoire de M. Wurtz, 10 juillet 1880.

Action ultime du brome sur l'acide malonique : bromoforme;
par M. Edme BOURGOIN.

Les premiers termes de la série des acides bibasiques à huit équivalents d'oxygène donnent, sous l'influence du brome, des produits ultimes dont la nature est en rapport avec la complication moléculaire, c'est-à-dire avec les quantités de carbone et d'hydrogène que ces acides renferment dans leur molécule.

Dans un mémoire publié en 1847 (1), M. Cahours a vu que les oxalates alcalins, traités par le brome, le scindent en acide carbonique et en bromure alcalin.

J'ai constaté que lorsque l'on fait réagir le brome sur une solution concentrée d'acide oxalique, il se manifeste une vive effervescence, avec dégagement d'acide carbonique et formation d'acide bromhydrique :



D'autre part, indépendamment de la substitution directe du brome à l'hydrogène dans l'acide succinique, ce qui donne naissance aux acides mono-, bi- et tribromosuccinique, j'ai démontré que le brome détermine finalement la formation d'un nouveau corps cristallisé, l'hydrure d'éthylène tétrabromé, isomérique avec le perbromure d'acétylène et le bromure d'éthylène bibromé :



L'acide malonique, qui vient se placer, par sa composition, entre les acides oxalique et succinique, donne lieu à une réaction analogue sous l'influence du brome.

Supposant d'abord que le brome formerait du perbromure de carbone d'après l'équation suivante :



j'ai chauffé dans des tubes scellés le mélange suivant :

Acide malonique,.....	5 grammes.
Brome.....	10 ^{cc}
Eau.....	12 ^{cc} .

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3^e série, t. 42, p. 484.

L'attaque paraît facile au début, car elle commence déjà à la température ordinaire : le liquide s'échauffe spontanément, et, vers 50 à 60°, il se dégage un peu d'acide carbonique. En portant la température à 120°, même après 18 heures d'action, la réaction est loin d'être complète. Le liquide ayant été ensuite maintenu à 145° pendant le même laps de temps, il s'est formé dans chaque tube deux couches distinctes :

1° Une couche supérieure, aqueuse, contenant un excès de brome qui n'entre pas en réaction ;

2° Une couche inférieure, dense, douée d'une odeur éthérée.

A l'ouverture des tubes, il s'est dégagé de l'acide carbonique en abondance et de l'acide bromhydrique.

Le même résultat est obtenu plus rapidement en chauffant à 160°, pendant six heures seulement, le mélange suivant :

Acide malonique.....	5 ^{gr} ,2
Brome.....	8 ^{cc}
Eau.....	12 ^{cc}

L'eau-mère, après une légère concentration, abandonne une notable quantité d'un acide bromé, bien cristallisé, qui répond à la formule de l'acide tribromacétique, comme on peut le voir ci-après :

1° 0,560 ont donné, par la méthode de Carius, 1,051 de bromure d'argent; soit 80 % de brome. La théorie exige 80,8 ;

2° 1 équival. (SHO⁴=49) exigeant 49914 div. d'eau de baryte, 0,855 d'acide bromé ont exigé 143 — —

D'où l'on déduit pour l'équivalent :

$$\frac{49914 \times 0,855}{143} = 296,6.$$

0,2924 (SHO⁴) exigeant pour la saturation 267,5 div.

0,606 d'acide bromé ont exigé..... 91,5 div.

ce qui donne pour l'équivalent,

$$\frac{267,5 \times 49 \times 0,606}{91,5 \times 0,2924} = 296,9.$$

chiffre théorique : 297.

D'ailleurs, cet acide fond à 135°, comme celui qui a été obtenu par M. Gal, en traitant par l'eau le bromure d'acétyle tribromé.

Le liquide dense qui s'est déposé au fond des tubes, après lavage avec une dissolution étendue de potasse caustique, est incolore, d'une odeur éthérée, agréable, rappelant celle du chloroforme; sa saveur est chaude et sucrée. Il se solidifie à quelques degrés au-dessous de zéro et passe entièrement à la distillation à 150-152°. Il possède, en un mot, les propriétés et la composition du bromoforme.

0,497 ont donné 1,110 de bromure d'argent, ce qui correspond à 94,9 de brome. Théorie pour C^2HBr^3 : 94,86.

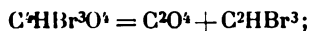
La facilité avec laquelle l'acide carbonique prend naissance aux dépens de l'acide malonique pouvait faire supposer que ce dernier est d'abord attaqué par le brome et transformé en acide acétique; que celui-ci donne ensuite de l'acide acétique tribromé qui se dédouble à son tour en acide carbonique et en bromoforme. Cette filiation ne s'est pas vérifiée.

A la vérité, lorsque l'on chauffe au bain d'eau seulement de l'acide malonique, du brome et de l'eau, il se forme une petite quantité d'acide acétique que l'on peut isoler par distillation, ce qui rend compte de la présence ultérieure de l'acide tribromacétique. Mais lorsque l'on substitue l'acide acétique à l'acide malonique, et que l'on chauffe le mélange suivant :

Acide acétique.....	4 grammes
Brome.....	10 ^{cc} ,7
Eau.....	12 ^{cc} ,

le tout reste limpide et homogène, même après 6 heures de chauffe à la température de 160°.

Toutefois, en maintenant la température pendant plusieurs heures à 170°, j'ai observé la formation de quelques gouttelettes de bromoforme, avec production d'une petite quantité d'acide carbonique. A cette haute température, sans doute un peu d'acide tribromé se décompose, conformément à l'équation suivante :



mais cette production de bromoforme avec l'acide acétique n'est nullement comparable à celle que l'on obtient avec l'acide malonique.

Il faut donc conclure de ces faits que l'acide malonique, en majeure partie du moins, est attaqué par le brome avec formation d'acides bromés, peu stables dans les conditions de l'expé-

rience, de telle sorte que la réaction finale est exprimée par l'équation suivante :



réaction comparable à celle qui fournit l'hydrure d'éthylène tétra-bromé au moyen de l'acide succinique.

Note sur la sorbine et sur la sorbite; par M. Camille VINCENT.

Il y a quelques années, j'entrepris la préparation de la sorbine en suivant exactement les prescriptions indiquées par Pelouze. Le suc des baies de sorbier, abandonné à lui-même, éprouva la fermentation alcoolique, puis bientôt l'acide carbonique cessa de se dégager, il se forma des végétations cryptogamiques et des dépôts mucilagineux.

Au bout d'un an, le liquide filtré fut concentré à consistance sirupeuse et abandonné au repos. Après plusieurs mois, il se déposa de gros cristaux brun foncé de sorbine; après purification, cette matière a présenté tous les caractères indiqués par Pelouze, et notamment la propriété de se colorer fortement en jaune par une solution de potasse ou de soude caustique.

Voulant avoir une plus grande quantité de sorbine, je recommençai la même préparation. Tout se passa en apparence comme précédemment, mais le liquide évaporé à consistance sirupeuse resta longtemps sans cristalliser et devint très épais. Tout récemment, je constatai que, dans cette masse, il s'était développé une multitude de centres de cristallisations aciculaires.

Les cristaux augmentèrent alors rapidement, et la masse pressée laissa un tourteau qui fut lavé à l'alcool absolu froid, puis dissous dans l'alcool absolu bouillant. Par le refroidissement, il se déposa de magnifiques houppes blanches qui, purifiées par une seconde cristallisation, ont présenté tous les caractères assignés à la sorbite par M. J. Boussingault. Cette substance ne se colore pas par les solutions alcalines bouillantes, comme le fait la sorbine.

Ainsi, dans ma seconde préparation, je n'ai pas obtenu de sorbine, mais de la sorbite. On sait que plusieurs chimistes n'ont pu obtenir la sorbine de Pelouze, et que l'on a pensé que cette matière ne devait prendre naissance, dans le jus de sorbier, que dans des conditions toutes particulières et probablement sous

l'influence d'un certain ferment, ce qui expliquerait l'incertitude de cette préparation.

La sorbite, isomérique de la dulcite et de la mannite, se comporte comme ces substances en présence de l'acide oxalique, ce qui vient confirmer sa fonction d'alcool polyatomique.

J'ai chauffé au bain-marie 25 grammes de sorbite et 75 grammes d'acide oxalique cristallisé; le mélange est devenu liquide vers 75°, et de l'acide carbonique très pur a commencé à se dégager. J'ai ajouté successivement des charges de 75 grammes d'acide oxalique dès que l'action se ralentissait. Au commencement de l'opération, j'ai obtenu de l'acide formique faible, puis bientôt de l'acide à 56 % de richesse.

Après avoir employé 600 grammes d'acide oxalique, j'ai mis fin à l'opération lorsque tout dégagement gazeux a cessé.

Le résidu de la cornue a été traité par l'alcool absolu, qui a laissé à l'état insoluble les impuretés de l'acide oxalique; puis la liqueur a été filtrée et mise à évaporer dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

La masse sirupeuse obtenue ainsi, presque incolore et inodore, est une formine de la sorbite. Cette matière, chauffée au bain-marie avec de l'acide oxalique, donne immédiatement de l'acide carbonique et de l'acide formique à 56 %.

La sorbite se comporte donc avec l'acide oxalique comme la mannite et la dulcite.

Société chimique russe. — Séance du 1/12 novembre 1879. —
Correspondance de M. A. KRAKAU.

M. Latchinoff annonce, au nom de M. KUTCHEROFF, qu'il n'y a point formation d'acides gras solides lorsqu'on oxyde l'acide cholalique, d'après le procédé indiqué par M. Tappeiner, tandis qu'on retrouve facilement ces mêmes acides parmi les produits de l'oxydation, lorsqu'ils ont préexisté dans la matière employée, ou qu'ils ont été préalablement ajoutés à l'acide cholalique pur.

M. WILM a constaté que les substances (chaux, silice, etc.) qui provoquent une absorption d'oxygène pendant la calcination du sesquioxyde de chrome sont fournies par les parois des vases en verre où l'on opère.

M. KAPOUSTINE indique un procédé qui permet de doser rapidement l'acide carbonique de l'air avec une exactitude très suffi-

sante, lorsqu'il s'agit de juger du degré d'insalubrité d'une atmosphère confinée. Cette méthode consiste à agiter l'air avec une dissolution alcoolique (à 90 centièmes) de soude caustique, et à ajouter ensuite la quantité d'eau strictement nécessaire pour dissoudre le carbonate alcalin qui s'est précipité.

M. POTILITZINE présente un mémoire sur les déplacements réciproques des éléments halogènes en l'absence de l'eau. Il résulte des recherches antérieures de l'auteur (*Bull. Soc. chim.*, t. 37, p. 503), que le brome déplace le chlore dans les chlorures métalliques anhydres. Si l'on fait réagir les corps en quantités équivalentes, la proportion centésimale du métalloïde déplacé dépend à la fois du poids atomique et de l'atomicité (valence) du métal, ainsi que de la température. Pour un même système de deux corps, la quantité centésimale de l'élément déplacé augmente avec la masse (c'est-à-dire avec le nombre de molécules) du brome qui entre en réaction. Dans la correspondance de M^{lle} Lermontoff, ci-dessus mentionnée (t. 37, p. 503), on a cité, par erreur, comme exprimant les proportions centésimales du chlore déplacé, des nombres qui représentent en réalité les quantités centésimales du brome (1) qui s'est substitué au chlore dans les chlorures métalliques. Dans le présent mémoire, l'auteur fait les corrections nécessaires et cite quelques recherches nouvelles relatives au chlorure de lithium. Il a répété, en outre, ses expériences sur les chlorures d'argent, de bismuth et de calcium; mais comme plusieurs années déjà se sont écoulées depuis la publication des conclusions que l'auteur avait déduites de ses recherches, il paraît utile de revenir ici sur cette question.

Les expériences ont été faites sur les corps anhydres, pris en

(1) Pour trouver le poids de brome contenu dans un mélange donné de chlorure et de bromure d'argent, il suffit de peser les composés argentiques halogénés avant et après leur traitement par le chlore et de multiplier la différence ($d = p - q$) des poids obtenus par le rapport $\frac{188}{44,5}$. C'est ce produit représentant le poids de brome substitué au chlore dans les chlorures métalliques qui, par erreur, a été cité dans le mémoire en question comme exprimant la proportion centésimale de chlore déplacé. Pour obtenir cette dernière, il faut multiplier la différence d par $\frac{143,5}{44,5}$, c'est-à-dire par le rapport du poids moléculaire du chlorure d'argent à la différence des poids moléculaires des bromure et chlorure d'argent.

quantités équivalentes et soumis, en tubes scellés (1), à une température voisine de 400°. A cette température, la limite du changement d'un système donné de deux corps est atteinte déjà au bout de quelques heures (dans certains cas, comme dans la réaction $\text{BaCl}^2 + \text{Br}^2$, elle reste à peu près constante dans un intervalle de 2 à 6 heures). Le tableau suivant indique les quantités centésimales de chlore déplacé par le brome. Chaque nombre représente la moyenne de plusieurs expériences concordantes, et les combinaisons sont rangées d'après les séries du système des éléments de M. Mendéléeff.

$\text{RCl} + \text{Br}.$		$\text{RCl}^2 + \text{Br}^2.$		$2\text{RCl}^3 + 3\text{Br}^2.$		$\text{RCl}^4 + 2\text{Br}^2.$		$\text{R}^2\text{Cl}^6 + 3\text{Br}^2.$	
	Chlore déplacé %.		Chlore déplacé %.		Chlore déplacé %.		Chlore déplacé %.		Chlore déplacé %.
$\text{LiCl} \dots$	1,84	$\text{CaCl}^2 \dots$	2,5	—	—	—	—	—	—
$\text{NaCl} \dots$	5,56	$\text{SrCl}^2 \dots$	5,21	—	—	—	—	—	—
$\text{KCl} \dots$	9,78	$\text{BaCl}^2 \dots$	7,78	—	—	—	—	—	—
$\text{AgCl} \dots$	27,28	$\text{HgCl}^2 \dots$	12,02	—	—	$\text{SnCl}^4 \dots$	1,49	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6 \dots$	0,72
—	—	$\text{PbCl}^2 \dots$	12,43	$\text{BiCl}^3 \dots$	5,38	—	—	—	—

L'inspection de ce tableau montre que, pour les composés appartenant à la même série verticale du système, les quantités de chlore déplacé sont proportionnelles aux poids atomiques des éléments métalliques. D'après cela, le rapport de ces poids atomiques aux quantités centésimales de chlore déplacé doit être constant pour tous les éléments appartenant à la même série, comme le fait voir le tableau suivant :

(1) Avant de sceller les tubes, on y raréfiait l'air au moyen de la machine pneumatique jusqu'à la pression de 100 à 120^{mm}.

La comparaison de ces constantes montre que les quantités centésimales de chlore déplacé diminuent dans les séries horizontales du système, à mesure que l'atOMICITÉ (valence) des métaux va en augmentant. Ces variations ne sont pas progressives, mais brusques ; de plus, en comparant entre elles les constantes des différentes séries (et particulièrement celles des trois premières, qui sont déduites d'un plus grand nombre de données expérimentales), on constate qu'elles sont entre elles comme les carrés des atOMICITÉS (valences). En d'autres termes, si l'on multiplie les proportions centésimales de l'élément déplacé par les carrés des atOMICITÉS (valences), et qu'on divise par les produits obtenus les poids atomiques des éléments correspondants, on trouve des quotients qui, pour tous les éléments étudiés dans les différentes séries, sont presque égaux (à peu près = 4). Ce résultat peut s'exprimer par la relation :

$$\frac{A}{pE^2} = \text{constante},$$

dans laquelle A désigne le poids atomique, E l'atOMICITÉ (valence) et *p* la proportion centésimale de chlore déplacé.

Une seconde communication de M. POTILITZINE a trait aux limites et aux vitesses des réactions chimiques. Les recherches de l'auteur sur les déplacements réciproques, en l'absence de l'eau, l'ont conduit à cette conclusion générale que ces réactions s'arrêtent à une limite déterminée, qu'elles soient accompagnées d'un dégagement de chaleur, comme dans l'action du chlore sur les bromures (*Bull.*, t. 33, p. 619), ou d'une absorption de chaleur, comme dans l'action inverse du brome sur les chlorures (voir plus haut), ou dans celle de l'oxygène ou de l'hydrogène sur les sels haloïdes (*Bull.*, t. 31, p. 490 et t. 34, p. 85). La valeur de cette limite dépend du poids atomique, de la masse des matières agissantes et de la température.

Il résulte d'ailleurs des nombreuses expériences et observations de différents auteurs que, lorsque ces mêmes réactions se passent au sein d'un dissolvant entre les corps pris en quantités moléculaires, on constate également l'existence d'une limite qui est fonction du poids atomique, de la masse et de la température. En effet, la précipitation de l'un des composés participant à la réaction ne le soustrait pas entièrement à la sphère d'action des corps qui restent en solution. C'est pour cette raison que les réactions

ne sont jamais complètes, surtout au début, lorsque les corps agissants sont en dissolution et employés en quantités équivalentes. C'est ce qui résulte des recherches de MM. Rose, Malaguti, Joulin, Muir, Ditle, Stas et d'autres expérimentateurs. Pour que la précipitation soit complète, il est indispensable d'employer un excès du réactif précipitant. La formation et la séparation complète d'un composé ne dépendent donc pas de la cohésion ni de l'insolubilité, comme l'avaient admis Berthollet et d'autres chimistes, mais du rapport des masses réagissantes.

Les recherches thermochimiques de M. Thomsen prouvent également que le partage des bases entre les acides est indépendant du signe de l'effet thermique. Les objections soulevées par M. Berthelot, ainsi que l'interprétation de ce savant touchant les expériences thermochimiques de M. Thomsen sur ce sujet, sont basées sur la méthode de deux dissolvants et ne sauraient être considérées comme décisives. Il est impossible de prouver par cette méthode que le partage de la base entre les acides n'a point lieu lorsque les corps réagissent en quantités équivalentes, car en agitant la solution (pendant 1 à 2 heures) avec de l'éther, ce véhicule enlève l'un des acides à la solution (environ le tiers de la quantité totale pour l'acide acétique) et provoque ainsi son élimination complète.

La méthode calorimétrique, appliquée à l'étude du partage en solutions étendues, manque de sensibilité et il paraît douteux qu'elle puisse être employée lorsque les combinaisons sont douées d'une faible énergie chimique. C'est ainsi, par exemple, que la décomposition des sels ferriques par l'eau ne saurait être démontrée à l'aide du calorimètre. Il paraît tout aussi impossible, par cette méthode, de mettre en évidence le déplacement complet de combinaisons telles que l'ammoniaque, l'acide carbonique, etc. dont les coefficients de solubilité dans les dissolutions salines conduisent à admettre qu'il s'établit réellement un partage.

L'action réciproque entre les corps se trouvant limitée par la réaction inverse, les vitesses de formation des molécules (vitesses des réactions) doivent diminuer à mesure que la limite de la réaction se rapproche. Elles doivent donc pouvoir être représentées par des courbes analogues à celles qui expriment les vitesses de formation des éthers composés. La justesse de cette induction se trouve confirmée par les expériences de MM. Malaguti, Gulberg, Waage, Harcourt, Muir, Ditle, etc. On ne mesure donc pas au

moyen du calorimètre le travail correspondant à la transformation intégrale d'un système de corps dans un autre système, mais seulement le travail développé jusqu'à ce que la réaction ait atteint sa limite dans les premières cinq à dix minutes (en d'autres termes jusqu'à l'inflexion de la courbe qui exprime la vitesse de la réaction). Il en résulte que les données thermochimiques sont seulement proportionnelles aux vitesses des réactions dans les premiers moments de l'action et que les équivalents dits thermochimiques, tout en coïncidant parfois avec le sens de la réaction, ne peuvent aucunement servir à mesurer les affinités, ni fournir les moyens de prévoir et d'expliquer une foule de réactions inverses accompagnées d'une absorption de chaleur. Ces équivalents permettent seulement de prévoir le sens de la réaction principale dans les premiers moments de l'action. C'est en se basant sur ce raisonnement que l'auteur explique les contradictions qu'on observe entre les prévisions de la thermochimie et les résultats de l'expérience, surtout lorsqu'on opère, en l'absence de l'eau, sur des corps qui se trouvent dans des états comparables, c'est-à-dire dans les conditions où, selon l'affirmation de M. Berthelot, les réactions sont exclusivement subordonnées au principe du travail maximum.

L'auteur termine en exprimant l'opinion que l'équilibre d'un système de corps $AB+C$ ou $AB+CD$, etc. n'est pas déterminé par l'arrangement qui correspond au dégagement maximum de chaleur, mais par le partage de chacun de ces corps entre tous les autres, en fonction de leurs poids atomiques, de leurs masses et de la température. Le partage dans les premiers moments de la réaction s'effectue proportionnellement aux vitesses pendant ces mêmes intervalles et celles-ci sont mesurées par la quantité de chaleur qui se dégage dans la réaction.

Le neuvième fascicule du tome XI du *Journal de la Société chimique russe* contient en outre les mémoires suivants :

1. *Action de l'hydrogène sulfuré sur quelques corps nitrés*, par MM. BEILSTEIN et KOURBATOFF.

2. *Sur la constitution du diallyle*, par M. SOROKINE.

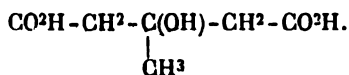
Ce mémoire renferme la description détaillée des recherches de l'auteur sur l'oxydation du diallyle (*Bull.*, t. 34, p. 42). La formation de l'acide succinique comme produit principal de l'oxyda-

tion du diallyle par le permanganate de potassium conduit l'auteur à assigner à cet hydrocarbure la formule de structure :



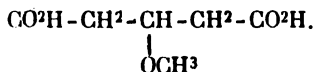
3. *Sur la formation de l'acide β -méthoxyglutarique*, par M. SOROKINE.

Cet acide prend naissance dans l'oxydation du diallylméthylcarbinol par le permanganate de potassium. Il possède une consistance sirupeuse et décompose les carbonates à froid. Les sels d'argent et de cuivre sont les seuls qui présentent un aspect cristallin. Les sels de potassium, de calcium, de baryum, de zinc et de plomb se déposent de leurs solutions sous la forme de sirops qui se concrètent en masses amorphes par le refroidissement. Le sel d'argent présente une structure confusément cristalline et noircit rapidement sous l'influence de la lumière. Le composé cuivrique $(\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^5\text{Cu})^2 + \text{CuH}^2\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$ cristallise en petites tablettes. D'après le mode de formation de l'acide, on peut lui assigner la formule :



4. *Sur les éthers méthylque et éthylique du diallylcarbinol et sur l'acide β -méthoxyglutarique*, par M. RJABININE.

L'auteur a préparé les éthers en question en faisant agir les iodures de méthyle et d'éthyle sur le composé sodique du diallylcarbinol. Ces éthers constituent des liquides assez mobiles, doués d'une odeur particulière. L'éther méthylque bout à $185-186^\circ$ sous la pression de 763^{mm} , 3 et possède une densité de 0,8258 à zéro. Le point d'ébullition de l'éther éthylique est situé à $143-144^\circ$ (à la pression de 759^{mm}) et sa densité à zéro = 0,8218. Soumis à l'influence oxydante du dichromate de potassium et de l'acide sulfurique, ces éthers se convertissent presque exclusivement en acide carbonique, tandis que l'oxydation de l'éther méthylque par le permanganate de potassium fournit de l'acide carbonique, de l'acide oxalique et de l'acide β -méthoxyglutarique :

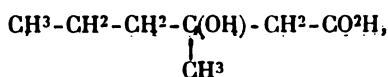


Par conséquent la molécule de cet éther se scinde par l'oxydation à l'endroit de la double liaison, tandis que le carbone lié au groupe méthoxylique OCH^3 échappe à l'oxydation.

L'acide β -méthoxyglutarique constitue un sirop épais qui ne se concrète que partiellement en cristaux, même après un séjour prolongé dans l'appareil dessiccateur. Le sel de calcium se dépose sous la forme d'une masse sirupeuse qui ne tarde pas à se couvrir d'une croûte cristalline. Le composé barytique se présente en agrégations sphéroïdales et le sel d'argent en prismes minces et courts.

5. *Sur l'allylméthylpropylcarbinol et sur l'acide β -méthylpropyléthénolactique*, par M. SEMLJANIZINE.

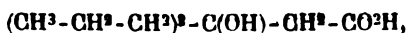
L'allylméthylpropylcarbinol, obtenu par l'auteur en faisant réagir l'iodure d'allyle et le zinc sur la méthylpropylacétone, constitue un liquide incolore, assez mobile, doué d'une odeur agréable un peu camphorique, et dénué de pouvoir rotatoire. Il bout à 150-160° sous la pression de 742^{mm},8 et ne se dissout pas dans l'eau. Sa densité à zéro est égale à 0,8488. Il se combine énergiquement avec le brome. Par l'oxydation au moyen du dichromate de potassium et de l'acide sulfurique, il se transforme presque exclusivement en acide carbonique, tandis que, sous l'influence de l'hyperpermanganate de potassium, il donne naissance à un acide $C^7H^{14}O^3$ qui reste sirupeux même après un séjour prolongé dans le dessiccateur. Le sel d'argent de cet acide se présente en cristaux prismatiques assez courts et groupés en étoiles. Les sels de calcium et de baryum se déposent de leurs solutions aqueuses sous la forme d'une masse sirupeuse dont la surface se recouvre peu à peu d'une croûte cristalline assez épaisse. En tenant compte de son origine, on est porté à assigner à cet acide la formule



qui représente l'acide β -méthylpropyléthénolactique.

6. *Sur les acides β -dipropyl- et β -diéthyléthénolactique et sur l'oxydation de l'allyldiméthylcarbinol et du diallylcarbinol au moyen de l'hyperpermanganate de potassium*, par M. CHIRIAKOFF.

L'acide β -dipropyléthénolactique



se forme par l'action du permanganate de potassium sur l'allyldipropylcarbinol. Il se présente sous la forme d'un sirop peu soluble dans l'eau. Son sel d'argent est cristallin.

L'acide β -diéthyléthylénolactique $(C^2H^5)^2-C(OH)-CH^2-CO^2H$ a été obtenu par l'oxydation de l'allyldiéthylcarbinol sous l'influence du même agent oxydant. Il cristallise, au sein d'une solution aqueuse, en aiguilles minces groupées en faisceaux, et fond entre 71 et 73°. Le sel d'argent est un précipité floconneux formé de très petites aiguilles. Le sel de calcium n'est pas cristallin.

L'oxydation de l'allyldiméthylcarbinol par le permanganate de potassium fournit les mêmes produits que l'emploi du dichromate de potassium et de l'acide sulfurique comme agents oxydants (*Bull. Soc. chim.*, t. 37, p. 449); toutefois la quantité d'acide oxyvalérique obtenue est plus considérable dans le premier cas, car elle s'élève jusqu'à 42 % de la quantité théorique, tandis que l'oxydation par le dichromate de potassium et l'acide sulfurique n'en donne que 25 %. L'acide fixe, dérivé du diallylcarbinol en même temps que l'acide oxalique, n'a pas encore fait l'objet d'une étude spéciale.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur l'absorption des gaz par le charbon; par M. Angus SMITH (1).

L'auteur ayant étudié les relations qui existent entre l'absorption des différents gaz par le charbon, a cherché à formuler une loi générale établissant un rapport entre les phénomènes physiques et chimiques.

En prenant le volume de l'hydrogène absorbé comme unité, on voit que les volumes des gaz, absorbés par la même quantité de charbon, peuvent être représentés par des nombres simples.

C'est ainsi que l'expérience donne :

(1) *Chemical News*, t. 39, p. 77.

Hydrogène	1
Oxygène	7,99
Oxyde de carbone.....	6,03
Acide carbonique.....	22,05
Azote.....	4,27

Le nombre relatif à l'azote est probablement trop faible, parce qu'il est très difficile d'arracher complètement ce gaz au charbon.

Si, au lieu de comparer les volumes des gaz, on compare leurs poids, on a :

Hydrogène	1
Oxygène	128
Azote.....	65
Acide carbonique..	968

L'auteur fait alors remarquer que ces poids peuvent être obtenus pour les corps simples, en faisant le carré du poids atomique et en divisant par l'atomicité du corps ; ainsi pour l'oxygène

$$128 = \frac{16^2}{2}.$$

L'auteur admet en conséquence que les gaz contiennent des molécules physiques, ayant pour valeur les nombres ci-dessus, et qui dédoublent pendant les actions chimiques. CH. G.

Sur la densité de vapeur des acides hydratés ayant un point fixe d'ébullition ; par M. A. CALM (1).

M. Roscoë a prouvé, en 1860, que les solutions aqueuses des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, azotique et formique ne sont point de véritables combinaisons chimiques, bien qu'elles aient un point d'ébullition constant et que les molécules de l'acide et de l'eau d'hydratation soient entre elles dans un rapport très simple. En effet, quand on fait varier la pression que supporte la dissolution, on constate que la composition du liquide qui passe à la distillation à une température constante varie avec la valeur de la pression.

L'auteur est arrivé aux mêmes conclusions par la détermination des densités de vapeur.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 613.

L'acide formique donne avec l'eau le corps $2\text{CH}^2\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$, qui possède un point fixe d'ébullition à 105° , mais dont la densité de vapeur (1,26) correspond à un mélange de trois molécules.

La dissolution aqueuse d'acide bromhydrique bout à 126° et peut être représentée par la formule $\text{HBr} + 5\text{H}^2\text{O}$. Sa densité de vapeur (0,99) correspond à un mélange de six molécules.

Enfin, l'hydrate $\text{HCl} + 8\text{H}^2\text{O}$, qui bout à 110° , n'est pas non plus un composé défini, car sa densité de vapeur, concordante avec celle trouvée par Bineau (0,69), prouve que sa vapeur est un mélange de neuf molécules (1). T. S.

Sur l'état des sels doubles en dissolution ;
par M. P.-H.-B. INGENHÖES (2).

On pouvait supposer que les sels doubles formés par un métal diatomique et deux acides monatomiques présentent plus de stabilité que les sels doubles ordinaires. L'auteur a cherché à justifier cette présomption par des expériences de diffusion. D'après Graham, la vitesse de diffusion de deux sels isomorphes est inversement proportionnelle à leur poids moléculaire ; il fallait donc choisir des sels doubles tels, que les sels simples résultant de leur dédoublement ne fussent pas isomorphes, ou bien possédassent un poids moléculaire assez différent pour que le phénomène fût accusé avec netteté. Les sels doubles choisis par l'auteur sont l'acétonitrate de baryum, le formionitrate de baryum et l'acétochlorure de calcium.

L'acétonitrate de baryum $\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \\ \text{AzO}^2 \end{matrix} \text{Ba} + 4\text{H}^2\text{O}$ se diffuse comme un mélange d'acétate et d'azotate dans le rapport de 1 molécule du premier pour $1^{\text{mol}},34$ du second. L'acétochlorure de calcium $\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{Cl} \end{matrix} \text{Ca} + 5\text{H}^2\text{O}$ se diffuse dans le rapport de 1 molécule du premier pour $1^{\text{mol}},06$ ou 1,87 de chlorure ; la vitesse de diffusion des deux sels isolés est comme 1 : 1,56.

Le formionitrate de baryum $\begin{matrix} \text{CHO}^2 \\ \text{AzO}^2 \end{matrix} \text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}$ se comporte comme l'acétonitrate. On obtient ce sel en dissolvant jusqu'à

(1) Ces expériences prouvent seulement que les molécules de ces hydrates s'ils existent, sont dissociées aux températures auxquelles on a pris les densités de vapeur. Les expériences de M. Roscoe peuvent-elles aussi s'interpréter en admettant l'existence d'hydrates à l'état de dissociation partielle.

C. F.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1878.

refus du nitrate de baryum dans une solution saturée et chaude de formiate ; le sel double se dépose en petits cristaux par le refroidissement.

Les expériences se faisaient dans un dialyseur de Graham et on déterminait, après 3 à 6 heures, la composition des sels dialysés. Elles montrent que les sels doubles en question se diffusent comme un mélange de sels simples et n'existent donc pas en dissolutions étendues, de même que cela a lieu pour les autres sels doubles : aluns et sulfates doubles de la série magnésienne. ED. W.

Dessiccateur pour l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, la benzine ; par M. C. LIEBERMANN (1).

Lorsqu'on veut retirer un composé tenu en dissolution dans les liquides ci-dessus, sans employer la chaleur, on est obligé d'abandonner la solution au contact de l'air, malgré les inconvénients que peut présenter cette opération dans un laboratoire. L'auteur a trouvé dans la paraffine un agent capable d'absorber ces dissolvants, et il utilise cette propriété en employant un dessiccateur ordinaire.

La paraffine (aussi fusible que possible) absorbe son poids

De sulfure de carbone, en	4 à 5 heures.
D'éther,..... en	8 à 9 —
De chloroforme,..... en	9 à 11 —

La benzine est absorbée beaucoup plus lentement. L'absorption du sulfure de carbone peut atteindre jusqu'à trois fois le poids de la paraffine ; celle de l'éther, deux fois. La paraffine tombe en déliquescence longtemps avant que l'absorption soit complète. Le dissolvant absorbé par la paraffine peut être récupéré par distillation. ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1294.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la solubilité de l'ozone dans l'eau; par M. Alb. R. LEEDS (1).

La solubilité de l'ozone dans l'eau est une question non encore résolue. Les expériences de Carius y répondent cependant d'une manière affirmative (voir t. 18, p. 217, et 20, p. 440). Il en est de même de celles de M. E. Schoene que l'auteur omet de rappeler et d'après lesquelles l'ozone ne transforme pas l'eau en peroxyde d'hydrogène (t. 21, p. 272). Les expériences de l'auteur confirment de même cette solubilité (2), et, d'après lui, c'est en solution dans l'eau que l'ozone possède son maximum d'activité.

Les expériences ont été faites avec l'ozone obtenu par l'appareil dont nous donnons la description sommaire dans la note suivante. L'air ozonisé a été dirigé pendant huit jours dans l'eau. Les réactifs employés pour reconnaître l'ozone dissous étaient : des lames de plomb; le sulfure de plomb; des feuilles d'argent. Les expériences étaient faites en même temps avec de l'eau aérée. Avec cette dernière, il s'était formé 0^{gr},5 d'hydrate de plomb; avec l'eau ozonisée, on en a obtenu dans le même temps 0^{gr},880. Le sulfure de plomb a blanchi dans l'eau ozonisée. Les feuilles d'argent n'avaient noirci que sur la surface qui émergeait de l'eau, par conséquent, au contact de l'air ozonisé, mais non au sein de l'eau elle-même.

Dans d'autres expériences, l'auteur a observé l'oxydation de l'argent et la transformation du sulfure de plomb, non en sulfate, mais en peroxyde de plomb et acide sulfurique libre. ED. W.

De l'influence de la température sur la production de l'ozone et sur un nouvel appareil ozonisateur; par M. Alb.-R. LEEDS (3).

L'auteur a reconnu que la production d'ozone par l'air et le phosphore est beaucoup plus abondante et plus régulière lors-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1831.

(2) Ce résultat est en contradiction avec les observations récentes de M. Berthelot (Voir t. 34, p. 143.)

T. S.

(3) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 198, p. 30.

qu'on remplace l'eau qui baigne le phosphore par une solution de bichromate additionnée d'acide sulfurique. L'appareil ozonisateur imaginé par l'auteur est un système de deux ou trois cloches tubulées pouvant s'élever ou s'abaisser, à l'aide d'un treuil, dans des auges contenant le mélange chromique et le phosphore. Les communications entre ces cloches sont établies par des tubes en *kérite* (1), inattaquable par l'ozone, et l'on y fait circuler l'air par aspiration ou par pression. Le phosphore est disposé sur une plaque de verre qui peut être plus ou moins plongée dans le liquide à l'aide d'une tige en fer recouverte de paraffine et engagée à frottement dans la tubulure.

D'après un grand nombre d'expériences décrites par l'auteur, la production maxima d'ozone a lieu vers 24°; elle est nulle au-dessous de 6°, croît rapidement jusqu'à cette température, puis décroît de nouveau pour redevenir nulle vers 38°. Le maximum d'ozone observé a été de 2^{mgr},5 par litre d'air. ED. W.

Résultats de l'expédition norvégienne dans les mers du Nord ;
par M. HERR. TORNØE (2).

L'auteur a suivi, comme chimiste, les expéditions norvégiennes dans les mers du Nord, pendant les années 1876, 1877 et 1878, et a soumis l'eau de mer de différentes profondeurs à des analyses comparatives. Dans deux mémoires, il traite de la teneur de l'eau de mer en oxygène, azote et gaz carbonique. L'étendue de ces mémoires ne nous permet pas d'en faire l'analyse ici ; on y trouvera une critique des travaux antérieurs, une description détaillée des appareils et des méthodes employés par l'auteur et de très nombreux résultats numériques. Nous allons citer les résultats principaux.

La teneur en air de l'eau de mer augmente avec la profondeur, et l'augmentation porte principalement sur l'azote ; elle n'est pas due à l'accroissement de la pression avec la profondeur, mais paraît dépendre uniquement de l'abaissement de la température. L'équation

$$N = 14,44 - 0,23 t$$

(1) L'auteur n'indique pas la nature de cette substance.

(2) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 19, p. 401 à 433 et t. 20, p. 44 à 76.

donne très sensiblement le volume d'azote dissous dans un litre d'eau de mer. L'équation

$$O = 7,79 - 0,2t + 0,005t^2$$

donne de même le volume d'oxygène dissous.

Le rapport entre l'oxygène et l'azote diminue avec la profondeur : l'air dissous dans l'eau de la surface contient 35,3 % d'oxygène ; l'air de l'eau à une profondeur de 1400 à 1760 brasses (*fathom anglais* = 1^m,8287) n'en renferme plus que 32,89 %.

L'acide carbonique existe dans l'eau de mer sous deux formes : à l'état de carbonate neutre, on a trouvé en moyenne 52,78 milligrammes par litre (valeurs extrêmes 51,4 et 55,4 milligrammes) ; à l'état de bicarbonate, il y en a 43,64 milligrammes par litre (valeurs extrêmes 39,7 et 47,9 milligrammes).

L'auteur n'a pas observé de variations régulières avec la profondeur ou la latitude.

A. H.

Sur l'oxydation de l'oxyde de carbone à froid par l'air en présence du phosphore humide, par M. Alb.-R. LEEDS (1).

Un flacon de 5 litres, contenant des fragments de phosphore et de l'eau, a été rempli d'un mélange à volumes égaux d'air et d'oxyde de carbone, privés d'acide carbonique. Après 18 heures, le mélange gazeux fut dirigé à travers de l'iodure de potassium amidonné, puis à travers une solution de baryte. Il a accusé 0^m^{gr},04 d'ozone et 14 milligrammes d'acide carbonique.

Dans une autre note, l'auteur avait annoncé la réduction de l'acide carbonique par le phosphore (2), mais il a constaté depuis que cette réduction n'a pas lieu.

ED. W.

**Sur la densité de vapeur du chlorure stanneux ;
par M. Th. CARNELLEY (3).**

L'auteur ne regarde pas comme suffisamment fondée la formule moléculaire Sn^2Cl^4 du chlorure stanneux, déduite par

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1836.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1834 et 2131.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1836.

MM. V. et C. Meyer de la densité de vapeur observée, celle-ci étant prise à une température (619 et 697°) trop voisine du point d'ébullition de ce chlorure, point d'ébullition fixé par MM. Carleton Williams et Carnelley à 617-618°.

ED. W.

Sur la préparation de l'acide perbromique; par M. GUIDO WOLFRAM (1).

M. Kaemmerer a annoncé (*Bull.*, nouv. série, t. 1, p. 129) avoir obtenu l'acide perbromique en faisant agir le brome sur l'acide perchlorique. L'auteur a répété ces expériences, mais toujours sans résultat; il n'a jamais pu obtenir l'acide perbromique.

ED. W.

Sur l'action de l'acide nitrique sur le bismuth renfermant de l'arsenic, et sur la préparation d'un azotate basique de bismuth exempt d'arsenic; par M. H. SCHNEIDER (2).

Dans ce mémoire, assez long, l'auteur insiste sur la préparation d'un azotate basique de bismuth exempt d'arsenic, au point de vue de son emploi médical. Il étudie l'action de l'acide nitrique sur le bismuth contenant de l'arsenic, et il démontre que la dissolution de ce bismuth dans l'acide nitrique froid est accompagnée de la formation d'*arsénite de bismuth* qui reste dissous.

Si, au contraire, on chauffe l'acide nitrique (d'une densité 1,2) à 75 à 90° avant d'y ajouter le bismuth, et que l'on continue à chauffer pendant toute la durée de l'opération, l'arsenic se transforme en acide arsénique, qui se dépose sous la forme d'un précipité blanc d'*arséniate de bismuth*; ce dépôt commence à se former lorsqu'on a introduit un tiers du métal dans l'acide. Pour éviter qu'il se dépose de l'azotate basique de bismuth, il faut employer un excès d'acide (10 kilogrammes pour 2 de métal) lorsqu'on opère sur de grandes quantités. Après avoir séparé l'arséniate de bismuth par filtration à travers de l'amianté, on laisse refroidir la liqueur et on transforme l'azotate neutre déposé en azotate basique. Il ne faut pas étendre la solution avant d'avoir séparé de l'arséniate, car l'arséniate de bismuth, tout en étant insoluble

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 198, p. 95.

(2) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 29, p. 418.

dans la solution concentrée de l'azotate, se dissout dans la solution étendue. L'azotate basique, ainsi préparé, est absolument exempt d'arsenic, comme le démontrent les analyses.

Ce mémoire renferme des données et des indications analytiques assez intéressantes. Nous renvoyons le lecteur au mémoire pour ces informations, dont l'énumération nous entraînerait trop loin.

M. W.

Sur les propriétés réductrices de l'oxalate ferrosopotassique et sur quelques-unes de ses réactions ; par M. J.-M. EDER (1).

L'oxalate ferreux, sec ou humide, est très stable à l'air, mais sa solution dans l'oxalate de potassium est très avide d'oxygène et se transforme facilement en oxalate ferrico-potassique. Cette propriété se manifeste même en solution acide.

L'oxalate ferroso-potassique se prépare par ébullition de l'oxalate ferreux avec une solution d'oxalate de potassium renfermant de 10 à 30 % de ce sel, ou mieux encore par addition d'une solution concentrée d'oxalate de potassium à une solution concentrée de sulfate ferreux jusqu'à ce que le précipité formé se dissolve. Il se forme ainsi une liqueur rouge foncé. Cette liqueur jouit d'un pouvoir réducteur supérieur à celui du sulfate ferreux et égal à celui d'une solution ammoniacale de chlorure cuivreux.

Elle réduit le chlorure de platine, le chloroplatinate de potassium et le nitrate d'argent pour en isoler les métaux. Elle transforme les chlorure, bromure et iodure d'argent en argent métallique, plus rapidement à chaud qu'à froid. Elle sépare le mercure de son chlorure. L'acétate cuivrique et l'oxalate double de cuivre et de potassium sont transformés en sous-oxyde de cuivre.

Le bleu de Prusse est converti en ferrocyanure ferroso-potassique blanc, et le bleu de Turnbull est changé en cette même substance.

La solution d'oxalate ferroso-potassique décolore le bleu d'indigo en le convertissant en blanc d'indigo.

M. W.

Action de l'iodure de phosphonium sur le sulfure de carbone ;
par M. H. JAHN (1).

L'hydrogène mis en liberté par la décomposition de l'iodure de phosphonium jouit d'une énergie telle qu'il semblait être d'un certain intérêt d'étudier son action sur les composés simples du carbone. M. Jahn a choisi le sulfure de carbone parmi ces combinaisons.

Le sulfure de carbone chauffé en tubes scellés à 120-140° avec un tiers de son volume d'iodure de phosphonium, fournit une liqueur rouge foncé, dans laquelle il se dépose des cristaux rouges. Les tubes ouverts laissent échapper un produit gazeux formé d'un mélange d'hydrogène sulfuré, d'hydrogène phosphoré et de *gaz des marais*. Il n'a pas été possible de déceler la présence d'éthylène dans ce gaz, mais il paraît y exister une très petite quantité d'un carbure d'hydrogène plus riche en carbone que le méthane. L'étude de ce mélange gazeux a été faite d'après le procédé à l'acide chromique indiqué par M. Ludwig (t. 17, p. 506 et 510).

La solution rouge, évaporée à l'abri de l'air humide, donne des aiguilles rouges étoilées. Leur analyse fournit des chiffres correspondant à une combinaison moléculaire complexe de sulfure de carbone, de diiodure de phosphore PI_2 , pour laquelle l'auteur n'indique pas de formule.

Ces cristaux traités par l'eau dégagent de l'hydrogène sulfuré et fournissent un précipité blanc floconneux, tandis que la solution renferme de l'acide iodhydrique et de l'acide phosphoreux. Le précipité lavé successivement à l'eau, à l'alcool et à l'éther donne à l'analyse des nombres correspondant à la formule $C^5H^6S^7P^6O^{12}$. Les cristaux rouges se décomposent en vertu de l'équation suivante :



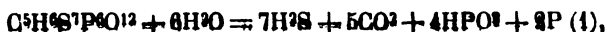
L'alcool les dédouble de la même manière : il se forme de l'iodure d'éthyle.

Le précipité blanc chauffé avec de l'eau en tubes scellés

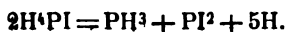
(1) *Monatshelte für Chemie*, t. 1, p. 75, janvier 1880. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 614.

donne des gaz sulfhydrique et carbonique, et un liquide acide renfermant de l'acide phosphoreux en solution et du phosphore amorphe en suspension.

L'auteur donne l'équation suivante pour la décomposition de ces cristaux blancs :



et il admet que l'iodure de phosphonium se décompose d'après le schéma



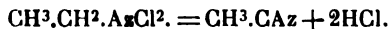
M. W.

CHIMIE ORGANIQUE.

sur les dérivés substitués du chlorure d'azote ;
par M. H. KOEHLER (2).

Ayant conservé dans un flacon bouché de la dichloréthylamine, préparée d'après le procédé de M. Tcherniak (t. 25, p. 164), l'auteur l'a retrouvée après 5 mois convertie en une masse cristalline, et à l'ouverture du flacon il se dégagea des torrents d'acide chlorhydrique. Le produit avait perdu son odeur primitive, qui était remplacée par celle du chlorure d'acétyle. L'examen de ce produit de transformation a montré qu'il était composé de sel ammoniac, de chlorhydrate d'éthylamine, de chloroforme, d'acétonitrile et de chlorure d'acétyle.

L'acétonitrile est produit d'après l'équation



L'acide chlorhydrique ainsi produit transforme une autre por-

(1) Il semble plus rationnel d'admettre l'équation suivante :



qui rend compte de la décomposition sans contenir la formule HPO^2 d'un composé inconnu.

M. W.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 42, p. 1889.

tion de dichloréthylamine en éthylamine et en pentachloréthylamine ou en ses produits de décomposition, chloroforme et chlorure de cyanogène. C'est déjà ainsi que M. Tcherniak a expliqué la production du chloroforme dans la préparation de la dichloréthylamine.

Dans une note sur le même sujet (1), M. TCHERNIAK fait remarquer que la décomposition spontanée de la dichloréthylamine ne s'observe que lorsque le produit a été incomplètement purifié. Il a pu conserver pendant plusieurs années de la dichloréthylamine pure.

ED. W.

Recherches sur l'acide acétylène-dicarbonique ;

par M. E. BANDROWSKI (2).

L'acétylène-dicarbonate de cuivre $C^4O^4Cu + 3H^2O$, obtenu en neutralisant l'acide libre par le carbonate de cuivre, cristallise en lames dures, bleues et brillantes, peu solubles dans l'eau froide, décomposables par l'eau bouillante. Le sel d'argent, dont l'instabilité a été déjà signalée (1, 20, p. 123) est vivement attaqué par l'acide azotique chaud, avec formation de cyanure d'argent.

L'acide acétylène-dicarbonique est converti en *acide succinique* par l'amalgame de sodium.

Acide dibromacétylène - dicarbonique (dibromofumarique) $C^4H^2Br^2O^4$. — Le brome est absorbé par l'acide acétylène-dicarbonique en solution aqueuse. Il se dépose un liquide huileux, qui est du bromoforme, accompagné de petites aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, qui n'ont pu être étudiées faute de matière. La solution elle-même, concentrée sur l'acide sulfurique, laisse de petits cristaux mamelonnés. Après une nouvelle cristallisation, ces cristaux sont beaucoup plus nets. Ils sont extrêmement solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ils fondent à $219-220^\circ$ en se décomposant en partie. C'est le produit d'addition $C^4H^2Br^2O^4$. Le sel d'argent $C^4Br^2O^4Ag^2 + 1/2H^2O$ est un précipité cristallin très explosible. Le sel de plomb $C^4Br^2O^4Pb$ se précipite, dans des solutions concentrées en courtes aiguilles assez solubles dans l'eau.

Cet acide est isomérique avec l'acide bromomaléique de

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 12, p. 2129.

(2) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 12, p. 2212.

M. Kekulé, et l'isomérisie est du même ordre que l'isomérisie entre les acides maléique et fumarique. Lorsqu'on distille l'acide dibromacétylène-dicarbonique, il distille un corps qui, après plusieurs cristallisations dans l'eau, fond à 108°, comme l'acide dibromomaléique de M. Kekulé dont il possède aussi les autres propriétés (il n'y a de différence que pour le sel de plomb, qui est anhydre, tandis que celui de M. Kekulé renferme H^2O); on peut donc admettre que l'acide dibromacétylène-dicarbonique se convertit en acide dibromomaléique, comme, d'après M. Fittig, l'acide fumarique en acide maléique; et il faut l'envisager comme l'acide dibromofumarique.

Lorsqu'on chauffe l'acide acétylène-dicarbonique avec l'eau, il se dégage de l'acide carbonique, et la solution, évaporée sur l'acide sulfurique, laisse un résidu cristallin, fusible à 145°, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, à caractère acide. Cet acide est peut-être un acide propargylique $C^3H^2O^2$ ou un polymère. Dans tous les cas, la quantité d'acide carbonique dégagé est conforme à l'équation



ED. W.

Action du fluorure de bore sur l'acétone;
par M. Fr. LANDOLPH (1).

L'action du fluorure de bore sur les matières organiques varie avec la nature de ces dernières. Elle est déshydratante, comme à l'égard du camphre qu'elle convertit en cymène; ou bien elle produit des dédoublements, comme cela a lieu pour l'anéthol. Dans d'autres cas enfin, le fluorure de bore s'unit directement au composé organique, en général molécule par molécule. Ces cas se présentent pour les aldéhydes, les acétones et les amines.

L'acétone absorbe avec énergie le fluorure de bore; il y a élévation de température, et le produit final est un liquide dense, épais et fortement coloré. A la distillation, ce produit abandonne des torrents de fluorure de bore accompagné d'acide fluorhydrique et fournit un liquide jaune qui bout de 120 à 160°. De 160 à 200°, il ne passe que très peu de chose, et le résidu de la distillation est un liquide épais, noir.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 42, p. 1578.

Le produit passant de 120 à 160° a été maintenu en ébullition dans un appareil à reflux pour le priver entièrement de l'excès de fluorure de bore, puis soumis à la distillation fractionnée. On a obtenu ainsi les produits suivants :

1° *Acétone fluoborique* α . $C^3H^6O.Bor^4Fl^3O^4H^3$. — Liquide mobile et limpide, distillant à 120-122°, ne se solidifiant pas dans un mélange réfrigérant. Par la combustion de ce corps avec l'oxyde de cuivre, dans un courant d'oxygène, il se produit au début une vive explosion accompagnée d'un éclair vert; cette oxydation vive produit un composé solide blanc, qui se sublime lorsqu'on chauffe plus fort et se brûle alors régulièrement en traversant la colonne d'oxyde de cuivre.

2° *Acétone fluoborique* β . — Même composition. Cet isomère bout à 90-92° et cristallise facilement en petites lamelles brillantes, qui fondent à 36°.

3° *Acétone borique* $C^3H^6O.Bor^3O^2H^2$. — Liquide mobile, limpide, bouillant déjà vers 50° et ne se solidifiant pas dans un mélange réfrigérant. Ce corps paraît résulter d'une décomposition des acétones fluoboriques par l'ébullition.

L'auteur met en avant pour ces composés diverses formules de structure entre lesquelles il n'est pas encore possible de décider. Dans les unes, le bore est relié au carbone central de l'acétone; dans les autres, il affecte les deux groupes méthyliques.

Les trois composés ci-dessus présentent quelques caractères communs. Exposés à l'air humide, ils répandent d'épaisses fumées blanches. L'eau les décompose immédiatement en en séparant de l'acide borique et en produisant des composés volatils doués d'une odeur agréable. Le sodium attaque énergiquement les acétones fluoboriques en donnant du fluorure de sodium et des produits gazeux.

Tous ces corps brûlent avec une belle flamme verte.

4° *Hydrocarbures*. — Indépendamment des composés ci-dessus, le produit brut de la réaction renferme des carbures plus légers, qui les surnagent. Le plus abondant distille à 162-165°, comme le mésitylène, mais sa composition est différente; elle est exprimée par la formule C^9H^{14} . L'auteur a aussi isolé un autre carbure, moins abondant, qui bout vers 130° et qui renferme C^9H^{18} .

ED. W.

Sur deux nouveaux acides fluoxyboriques et sur le fluoborate d'éthylène; par M. Fr. LANDOLPH (1).

L'auteur a cherché à obtenir avec l'amylène une combinaison fluoborique analogue à celle que forme l'éthylène et qu'il a fait connaître antérieurement (*Bull.* t. 30, p. 516). Cette combinaison ne s'est pas produite, mais l'auteur a obtenu par cette réaction un nouvel acide fluoxyborique.

Cet acide se forme au début de l'action du fluorure de bore sur l'amylène liquide, qui se trouve seulement polymérisé. Le produit brut de la réaction est un liquide sirupeux foncé qui fournit à la distillation d'abondantes fumées blanches et un liquide distillant à 160°, qui a pour composition $\text{Bo}^2\text{O}^7\text{H}^4.3\text{HF}^1$, soit $\text{Bo}^2\text{F}^1\text{O}^7\text{H}^7$. L'eau le décompose, en séparant de l'acide borique.

On obtient un autre acide fluoxyborique, comme produit accessoire de l'action du fluorure de bore sur l'anéthol. Cet autre acide est un liquide limpide, dense, distillant vers 130°, et qui a pour composition $\text{Bo}^2\text{O}^9\text{H}^4.2\text{HF}^1$; sa densité de vapeur se rapproche plus de la formule $\text{BoO}^5\text{H}^3\text{F}^1$ (trouvé 4.72; la première formule exige 7.25; la seconde, 3.9); mais il y a évidemment décomposition de la vapeur qui, du reste, attaque le verre.

Ces acides fluoxyboriques correspondent à des acides boriques inconnus.

Fluoxyborate d'éthylène $\text{C}^2\text{H}^4.\text{BoO}^2\text{F}^1\text{H}$ ou $\text{C}^2\text{H}^5.\text{BoO}^2\text{F}^1$. — Cette combinaison se produit par l'action du fluorure de bore sur l'éthylène, à 25-30°, sous l'influence des rayons solaires.

C'est un liquide mobile, fumant à l'air et brûlant avec une belle flamme verte. Densité à 23° = 1,0478. Il bout à 124-125°. Densité de vapeur = 2,55, au lieu de la densité théorique 3,14. L'eau le décompose en mettant de l'acide borique en liberté et en donnant un composé très volatil (bouillant vers 10 à 15°), doué d'une odeur agréable, brûlant sans flamme verte. Il est à remarquer que dans la formule assignée à ce corps, les atomicités des éléments ne sont pas satisfaites.

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1583.

Sur l'acide hydroxyisobutylformique; par M. W. de MILLER (1).

L'acide diméthylacrylique se forme lorsqu'on distille l'acide provenant de l'oxydation de l'acide isobutylformique, avec de l'acide sulfurique. Dans un précédent mémoire M. de Miller (t. 22, p. 189), a attribué à l'acide qui fournit l'acide diméthylacrylique la formule $(\text{CH}_3)_2\text{COH}-\text{CH}^2\text{CO}^2\text{H}$.

MM. A. et M. Saytzeff ont obtenu l'acide de cette constitution par l'oxydation du diméthylallylcarbinol, et MM. Semjanitzine et A. Saytzeff l'ont transformé en acide diméthylacrylique par l'action du trichlorure de phosphore sur son éther éthylique.

M. de Miller, pour vérifier son hypothèse, a comparé son acide hydroxyisobutylformique, préparé par l'oxydation de l'acide isobutylformique par le permanganate de potassium, à celui de MM. A. et M. Saytzeff. Il a constaté l'identité de ces deux acides au moyen de leurs sels cuivriques $(\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^3)_2\text{Cu}$.

Le sel de M. de Miller cristallise dans le système rhombique avec $2\text{H}^2\text{O}$ qu'il perd à 100° ; le sel de l'acide de MM. Saytzeff est décrit comme étant hexagonal et anhydre. Mais lorsqu'on évapore la solution du sel de M. de Miller au bain-marie, il se transforme en sel hexagonal anhydre, et la solution de celui-ci, évaporée à $12-15^\circ$ sur l'acide sulfurique, donne les cristaux rhombiques avec $2\text{H}^2\text{O}$. Les deux acides sont donc identiques.

M. W.

Sur l'éther formyltricarbonique; par M. M. CONRAD (2).

Dans un mémoire précédent (t. 22, p. 71), M. Conrad a indiqué la préparation de l'éther formyltricarbonique, par l'action du chlorocarbonate d'éthyle sur le dérivé sodique du malonate d'éthyle. Cet éther bout à $254-260^\circ$; à 19° sa densité est de 1,10 par rapport à l'eau à 15° . Lorsqu'on le saponifie par la potasse, il ne fournit pas l'acide formyltricarbonique $\text{CH}(\text{CO}^2\text{H})^3$; mais en perdant de l'acide carbonique, il donne l'acide malonique. Cette note rectifie l'erreur de la publication antérieure, relative à la saponification du formyltricarbonate d'éthyle.

M. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1542.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1236.

Sur les altérations de l'iséthionate d'ammonium à une température élevée ; par M. F. CARL (1).

L'iséthionate d'ammonium fond à 130°, et le liquide clair, chauffé plus fortement, commence à se décomposer vers 210°. La masse mousse et émet des vapeurs d'eau et de l'ammoniaque. La molécule d'iséthionate en perdant les éléments de l'eau et de l'ammoniaque, ne se transforme ni en taurine, comme on pourrait s'y attendre, ni en amide iséthionique, comme Seyberth (t. 22, p. 287), l'a indiqué.

M. Carl a étudié le produit formé par la décomposition de l'iséthionate d'ammonium à 210°, et il le considère comme le *sel ammoniacal de l'acide diiséthionique* $C^4H^8S^2O^7(AzH^4)^2$. Le dégagement d'ammoniaque que l'on observe en chauffant l'iséthionate d'ammonium est dû à une réaction secondaire qui engendre un deuxième corps dont il sera question plus loin.

Pour préparer le diiséthionate d'ammonium, on maintient l'iséthionate pendant 7 heures à une température de 210-220°.

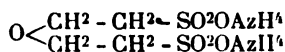
La masse brune, refroidie sur l'acide sulfurique, a subi une perte de 12 %. Lorsqu'elle s'est prise en masse, on la fait cristalliser dans l'alcool bouillant à 93 centièmes. On obtient ainsi des lamelles nacrées, à deux axes optiques, fusibles à 196-198° (190-193°, selon Seyberth), solubles dans l'eau. La potasse à froid dégage de l'ammoniaque de cette solution aqueuse; le chlorure de platine fournit un chloroplatinate. Ces propriétés démontrent que ce composé n'est point une amide; du reste, l'eau de baryte ne le transforme pas en iséthionate de baryum (ce qui serait le cas si ce corps était l'amide iséthionique), mais en un sel $C^4H^8S^2O^7Ba + H^2O$ qui cristallise en tables tricliniques; l'iséthionate de baryum est hexagonal. Ce sel barytique se dissout dans 979,4 parties d'alcool à 60 % à 14°; l'iséthionate se dissout dans 16,4 parties.

Le second produit formé par l'action de la chaleur sur l'iséthionate d'ammonium est contenu dans les eaux mères alcooliques de la cristallisation du diiséthionate. Celles-ci sont acides et fournissent par concentration, une petite quantité d'un sel de la formule $C^4H^{13}S^2AzO^7$. Ce sel n'est pas un sel acide d'ammonium, car sa solution, saturée d'ammoniaque et évaporée au bain-

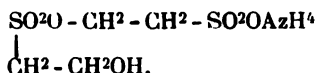
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1604.

marie ou sur l'acide sulfurique, ne donne pas un sel neutre, mais le composé primitif.

M. Carl attribue au diiséthionate d'ammonium la constitution



et au second composé la formule :



M. W.

Sur le chloroplatinate d'urée : par M. W. HEINTZ (1).

Si l'on évapore dans le vide une solution concentrée d'urée additionnée de chlorure de platine (dans le rapport de $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl}$ par 2 moléc. d'urée), on obtient des croûtes cristallines jaunes composées de tables rectangulaires ou de prismes rhombiques. Ces cristaux ne sont pas déliquescents, quoique très solubles dans l'eau. Ils sont aussi très solubles dans l'alcool absolu, et peuvent de nouveau se déposer par refroidissement, si la solution a été saturée à chaud. L'éther sépare ce sel sous forme sirupeuse de sa solution alcoolique. L'analyse de ces cristaux a conduit à la formule $(\text{CH}_4\text{Az}^3\text{O} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Chauffés à 105° , ils se transforment en un mélange de chloroplatinate d'ammonium, d'acide cyanurique et d'un sel jaune, cristallisable en aiguilles et qui constituent peut-être le chloroplatinate de guanidine.

ED. W.

Sur une réaction caractéristique de l'acide thioglycolique :
par M. R. ANDREASCH (2).

L'auteur s'est demandé si la réaction colorée que donne le perchlorure de fer ammoniacal avec l'acide thioglycolique préparé par les deux procédés mentionnés dans la note précédente, ne serait pas due à l'acide *thiodiglycolique* de Schulze, qui se forme dans les mêmes circonstances. Il a préparé, dans le but de véri-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 198, p. 91.

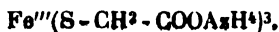
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1390.

fler ce fait, une certaine quantité d'acide thiodiglycolique pur, et a pu constater que ce n'est pas cet acide, mais l'acide thioglycolique, qui donne une coloration rouge foncé en présence du perchlore de fer et de l'ammoniaque.

L'auteur a étudié cette réaction avec le plus grand soin, et communique les observations suivantes :

1° Si l'on ajoute à la solution d'acide thioglycolique, ou à celle d'un thioglycolate, une goutte de perchlorure de fer très étendu, on voit apparaître une coloration bleu indigo qui n'est que passagère. Vient-on à ajouter quelques gouttes d'ammoniaque, la coloration rouge foncé se montre aussitôt ; elle vire du rouge au violet, et en agitant le liquide à l'air, on remarque qu'elle gagne en intensité, par suite de l'absorption de l'oxygène de l'air.

2° Si l'on ajoute un excès de perchlorure de fer, et qu'on sature par l'ammoniaque, il se forme un précipité d'hydrate ferrique, sans que la coloration produite se modifie. Au bout d'un certain temps, la coloration disparaît presque entièrement ; elle reparait lorsqu'on agite à l'air, pour disparaître de nouveau et reparaitre encore. Après quelques minutes, il se forme un dépôt d'hydrate ferrique. Pour expliquer ces faits, l'auteur admet la formation du sel ammoniacal d'un acide particulier, l'acide *ferri-thioglycolique*, qui aurait pour formule :



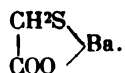
3° Si l'on verse quelques gouttes d'ammoniaque puis une très petite quantité de perchlorure de fer dans la solution de thioglycolate neutre de baryum, il se produit une coloration rouge très nette. L'auteur a observé que, dans les mêmes conditions d'expérience, le sulfocyanate d'ammonium ne donne pas de coloration. Si l'on additionne la liqueur d'une trop grande quantité d'ammoniaque, la réaction ne se fait pas. W. OE.

Sur la décomposition de la sulphydantoïne par l'hydrate de baryum ; par M. R. ANDREASCH (1).

L'auteur a chauffé à l'ébullition 50 grammes de sulphydantoïne pure avec 150 grammes d'hydrate de baryum dissous dans envi-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1385.

ron 1 litre d'eau. Au bout de quelques minutes, il s'est formé un précipité blanc, qui, vu au microscope, se présentait sous la forme d'aiguilles courtes, épaisses et groupées en étoiles. L'auteur a analysé et étudié ce précipité, qu'il a reconnu être le thioglycolate basique de baryum :

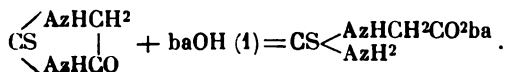


Il a transformé ce sel en thioglycolate neutre $(\text{HS}-\text{CH}_2-\text{COO})^2\text{Ba}$, corps anhydre, très soluble dans l'eau, et que l'alcool précipite de sa solution aqueuse.

La solution chlorhydrique du thioglycolate basique, traitée par le perchlorure de fer et l'ammoniaque, a pris une coloration rouge intense qui a presque disparu au bout de quelques instants. Lorsqu'on agitait la solution à l'air, la coloration reparaisait ; l'auteur admet que ce phénomène est dû à une absorption de l'oxygène atmosphérique.

Pour vérifier la formation du thioglycolate de baryum, l'auteur a préparé directement une certaine quantité d'acide thioglycolique par l'action de l'acide monochloracétique sur le sulfhydrate de potassium. Il a préparé aussi les deux sels de baryum, et a comparé leurs réactions avec celles des thioglycolates obtenus par l'autre procédé. L'identité était complète. Ensuite la liqueur primitive a été séparée par filtration du thioglycolate de baryum ; l'excès de baryte a été précipité sous forme de carbonate, puis le liquide a été évaporé. Il est resté un résidu orangé que l'on a repris plusieurs fois par l'alcool, et décoloré au moyen de l'acétate de plomb. Finalement, le tout a été traité par l'eau chaude. Après deux cristallisations successives, il s'est formé de longs cristaux légèrement jaunâtres. L'auteur a caractérisé, par plusieurs analyses et diverses réactions, la *dicyano-diamide* $(\text{CAz})^2(\text{AzH}^2)^2$.

Pour expliquer la formation de ce composé et de l'acide thioglycolique, dans la réaction de l'hydrate de baryum sur la *sulfhydan-toïne*, l'auteur admet qu'il se forme d'abord du *sulfhydan-toate de baryum* :

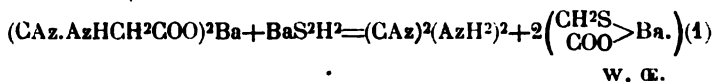


(1) $2(\text{baOH}) = \text{BaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

En second lieu, le soufre est éliminé et il se produit de l'acide *cyamidoacétique* :

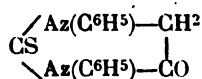


Enfin, cet acide se dédouble, sous l'influence du sulfhydrate de baryum, en dicyano-diamide et acide thioglycolique :

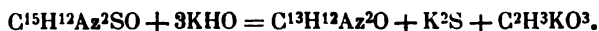


Sur les formules des sulfhydantoïnes ; par MM. C. LIEBERMANN
et A. LANGE (2).

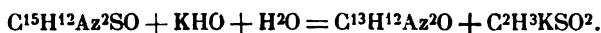
L'un des auteurs avait admis pour la diphényl-sulfhydantoïne, la formule



et il avait expliqué par la réaction suivante, le dédoublement que ce composé subit sous l'action de la potasse alcoolique (*Bull. Soc. chim.*, t. 33, p. 41) :



Les auteurs ont reconnu depuis qu'il se forme non pas de l'acide glycolique, mais de l'acide thio-glycolique. La réaction doit donc être exprimée de cette manière :



La formation de la diphényl-urée avait déjà été constatée par l'un des auteurs.

En présence de l'ammoniaque alcoolique, la diphénylsulfhydantoïne se dédouble à 150° en aniline et acide thio-glycolique :



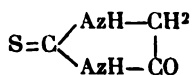
(1) Les réactions se comprennent beaucoup plus facilement avec la formule donnée pour la sulfhydantoïne, dans l'article suivant, par MM. Liebermann et Lange.
(*Réd.*)

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 12, p. 1588.

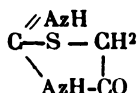
D'après ces réactions, les auteurs estiment que l'acide thio-glycolique, existe dans les sulfhydantoïnes, et ils proposent pour la diphenyl-sulfhydantoïne et pour l'acide diphenyl-sulfhydantoïque, les formules de constitution :



La sulfhydantoïne ne sera donc plus comme on l'avait admis jusqu'ici,



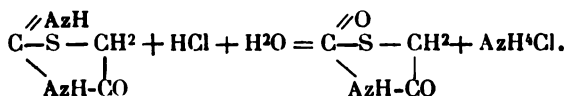
mais il faudra la représenter par la formule :



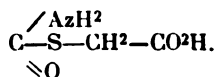
Les formules nouvelles des sulfhydantoïdes font bien comprendre pourquoi ces combinaisons ne subissent pas aussi facilement l'action du soufre que les sulfo-urées qui contiennent le groupe CS.

Les sulfhydantoïnes présentent une analogie remarquable avec les éthers *thio-imidés* de Wallach. (*Bull.* t. 33, p. 132.)

En traitant la sulfhydantoïne par l'acide chlorhydrique et l'eau, Volhard a obtenu un acide *sulfocyano-acétique*, dont la constitution est analogue à celle de ce composé :

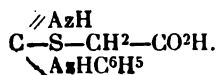


En outre, Nencki (t. 31, p. 280), a obtenu par l'action de l'acide sulfocyanique sur l'acide monochloracétique, un *acide sulfacéto-carbamique*, qui possède la constitution suivante :



Cet acide est facilement décomposé en acide thioglycolique, ainsi que la diphenylsulfhydantoïne.

Enfin, Jäger (t. 31, p. 280), en faisant réagir le sulfocyanate d'ammonium sur l'aniline et l'acide monochloracétique, a préparé un acide auquel il assigne la constitution que voici :



Traité par les acides étendus, ce composé se transforme en monophényl-urée et acide thioglycolique. Ce dédoublement est semblable à celui que subit la diphenylsulphydantoïde sous l'influence de la potasse.

L'existence et les réactions de ces divers composés militent en faveur des formules nouvelles, que les auteurs proposent pour les sulphydantoïnes. W. G.

Sur les sulfo-urées aromatiques ; par M. C. FEUERLEIN (1).

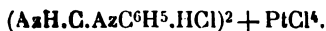
Les recherches de l'auteur sur ce sujet ont été décrites par M. Rathke dans un mémoire précédent. (*Bull.* t. 33, p. 213.)

L'auteur a analysé l'hydrate de *phénylcyanimide*; il lui a trouvé la composition suivante :



Desséché sur l'acide sulfurique, ce composé se transforme d'abord en une masse sirupeuse, qui, au bout d'un temps assez long, et lorsque toute l'eau de cristallisation a disparu, cristallise de nouveau. C'est la *phénylcyanimide* qui prend naissance dans ces conditions.

Le *chloroplatinate* a pour formule,

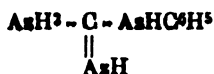


La *combinaison argentique* présente la composition



En désulfurant une solution de phénylsulfo-urée dans l'ammoniaque alcoolique, l'auteur a obtenu la monophénylguanidine :

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 1602.



Chauffé sur la lame de platine, ce composé ne fond pas, mais brûle avec déflagration.

Desséché à l'air ou sur l'acide sulfurique, il se transforme partiellement en phényloyanimide avec dégagement d'ammoniaque.

En essayant de préparer les sels de platine et d'argent de la monophénylguanidine, l'auteur a obtenu des précipités qui n'étaient autres que les combinaisons correspondantes de la phénylcyanimide.

W. C.

Sur les isosulfocyanates de crésyle; par M. G. LACHMANN (1).

Par l'action du chlore sur l'ortho-isosulfocyanate de crésyle, on obtient le composé $\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^3.\text{CAzCl}^2$.

Ce composé bout à 218° , et est insoluble dans l'eau. L'alcool, l'acide acétique cristallisable et l'hydrate de potassium le décomposent; dans les trois cas, la réaction est très énergique. En faisant agir sur ce chlorure une solution alcoolique de potasse, l'auteur a obtenu deux composés. L'un possède une composition exprimée par la formule



Il se présente sous forme de beaux cristaux, fond à 46° et se dissout dans l'alcool, la benzine et l'essence de pétrole. En outre, il distille avec la vapeur d'eau. L'auteur lui donne le nom d'*orthocrésyléthyluréthane*. Le second composé cristallise en aiguilles soyeuses, fond à 250° , ne distille pas avec la vapeur d'eau, est insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'alcool chaud et dans la benzine. Il a pour formule



C'est l'*orthodicrésylurée*. Par l'action de l'éthylate de sodium

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1349.

sur le composé chloré, on n'obtient que le premier des deux nouveaux corps. Au contraire, si l'on fait agir l'eau à 100°, en tubes scellés, sur le même dérivé chloré, on obtient directement l'orthodicrésylurée.

L'éther chloroxycarbonique, agissant sur l'orthotoluidine, donne aussi l'orthocrésyléthyluréthane. L'auteur s'occupe de préparer les différents composés correspondants de la série *para*.

W. G.

Sur les urées substituées des toluidines isomériques ;
par M. Joseph COSACK (1).

A l'occasion du travail de M. Lachmann, sur ce même sujet (Voir la note précédente), l'auteur publie quelques résultats des recherches qu'il a commencées depuis longtemps.

La *paracrésylurée*, $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH.C}^7\text{H}^7 \\ \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$, obtenue par l'action du cyanate de potassium sur le chlorhydrate de paratoluidine, fond à 172°.

La *métacrésylurée* cristallise dans l'eau en lamelles fondant à 142°.

La *métadicrésylurée* $\text{CO}(\text{AzH.C}^7\text{H}^7)^2$, obtenue par la métatoluidine et l'éther chloroxycarbonique,



cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles soyeuses, incolores, fondant à 217°.

L'*orthocrésyluréthane* $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH.C}^7\text{H}^7 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$, obtenue par l'action de l'orthotoluidine sur l'éther chloroxycarbonique, cristallise en tables incolores, fusibles à 42°.

M. B.

Synthèse de l'acide maléique en partant de l'acide dichloracétique ; par M. S. TANATAR (2).

La constitution de l'acide fumarique la plus généralement admise est la suivante : $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}^2\text{H}$. Cette formule rend compte en effet, de la transformation (réalisée par M. Kekulé) de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1449.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1563.

cet acide en acide dibromosuccinique et aussi de sa formation dans l'action du cyanure de potassium sur l'acide β -bromacrylique, ainsi que MM. Tanatar et Werigo l'ont montré précédemment. Pour lever tous les doutes que comporte néanmoins encore la formule ci-dessus, l'auteur a tenté d'effectuer la synthèse de l'acide fumarique en soustrayant tout le chlore de l'acide dichloracétique, les restes de deux molécules devant alors se réunir en un seul corps présentant la structure ci-dessus indiquée. La soudure des deux molécules a bien lieu, mais c'est toujours de l'acide maléique qui en résulte. On ne peut toutefois rien conclure, car l'acide fumarique a pu se former primitivement et se transformer en son isomère qui possède une stabilité plus grande.

L'éther dichloracétique ne réagit pas sur l'argent à la température d'ébullition de l'alcool. L'iodure de potassium, ajouté dans l'espérance qu'il se formerait d'abord de l'éther diiodacétique et que celui-ci céderait son iode avec plus de facilité, ne conduit pas à de meilleurs résultats : en effet, d'une part l'action de l'iodure de potassium sur l'éther dichloracétique ne détermine qu'une très faible formation d'éther diiodacétique, un équilibre s'établissant bientôt et l'échange entre le chlore et l'iode n'allant pas plus loin. D'autre part, l'iodure de potassium, ajouté dans le mélange de l'éther dichloracétique avec l'argent, détermine une réaction, mais dans un sens différent de celle cherchée : il se forme du chlorure d'argent, un iodure double d'argent et de potassium et du dichloracétate de potassium.

La déchloruration de l'éther dichloracétique réussit au contraire très bien lorsqu'on le chauffe avec de l'argent, en tubes scellés, à 220° (à une température inférieure, aucune action ne se produit). Il se forme beaucoup de chlorure d'argent qui ne provient pas d'une décomposition entière ; car les tubes scellés ne montrent, lorsqu'on les ouvre, aucune pression dans leur intérieur, ni ne laissent voir d'indices de décomposition. Le contenu des tubes, qui est jaunâtre, est traité par l'alcool et filtré ; l'addition d'eau à cette solution en sépare une huile lourde, formée en grande partie d'éther dichloracétique non décomposé et d'un autre éther bouillant à une température plus élevée, et qui reste dans la cornue (quand le thermomètre est monté jusqu'à 210°), sous la forme d'une matière en partie charbonneuse. La quantité de ce produit était trop faible pour qu'il fût possible de l'isoler et de

le purifier à l'état d'éther. Une solution chaude de baryte, ajoutée à ce composé jusqu'à ce que tout liquide huileux ait disparu et que la liqueur présente une réaction faiblement alcaline, détermine la précipitation d'un sel insoluble. La liqueur, légèrement acidifiée par quelques gouttes d'acide acétique, laisse déposer pendant le refroidissement une nouvelle quantité du premier sel. Toutes ses réactions ainsi que sa composition le désignent d'une matière certaine comme étant du maléate de baryum. L'acide maléique libre s'obtient avec tous ses caractères lorsqu'on traite le sel de baryum par l'acide sulfurique, puis qu'on agite la liqueur avec l'éther. La solution du sel d'ammonium ne précipite ni les solutions de plomb, ni le chlorure ferrique ; avec l'azotate d'argent, elle donne du maléate d'argent insoluble, et qui détone par la chaleur. L'acide libre précipite le nitrate d'argent ; le résidu qui reste dans la cornue ne fournit que de l'acide maléique, même si la distillation est arrêtée dès que l'éther dichloracétique est passé dans le récipient. La transformation de l'éther fumarique qui pourrait s'être primitivement formé en son isomère (inconnu), l'éther maléique, étant très vraisemblable à la température assez élevée à laquelle il faut chauffer les tubes scellés, l'auteur a essayé d'effectuer la décomposition de l'éther dichloracétique au moyen du sodium. Ces deux corps réagissant avec violence, il est nécessaire de modérer la réaction en dissolvant le dichloracétate d'éthyle dans l'éther anhydre et en ajoutant le sodium par petits fragments ; une grande quantité de chlorure de sodium se sépare ; il y a production d'une espèce de résine, et la liqueur brunit. Après l'addition de la quantité théorique de sodium, la solution étherée, filtrée, laisse passer à la distillation d'abord l'éther, puis le dichloracétate d'éthyle non décomposé ; le thermomètre monte ensuite peu à peu jusqu'à 220°. Il est alors indifférent de distiller ou non le produit bouillant au-dessus, c'est toujours l'acide maléique qu'on en retire.

J. C.

Nouvelle méthode de préparation de l'acide sulfodilactique ;
par M. C. BÖTTINGER (1).

L'auteur a annoncé précédemment que l'acide pyrotartrique, traité par l'oxyde d'argent et l'acide sulfhydrique, se convertit

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 1425.

en acide sulfolactique. Ce même acide a été préparé plus tard par l'auteur au moyen de l'acide α -chloropropionique. Il est parvenu récemment à préparer de l'acide sulfodilactique en traitant le pyrotartrate de potassium par l'hydrogène sulfuré. Voici la marche suivie : on neutralise avec une solution concentrée d'hydrate de potassium une solution aqueuse, froide, d'acide pyrotartrique, et on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique ; on sursature ensuite avec de l'acide chlorhydrique et on agite le liquide avec de l'éther ; la solution étherée, colorée en jaune d'or, est évaporée, et le résidu repris par l'eau et abandonné quelque temps au repos ; on sépare ensuite le soufre qui se dépose et on évapore la liqueur aqueuse, qui fournit ainsi un résidu sirupeux, non cristallisable, mais montrant toutes les réactions de l'acide sulfodilactique. L'auteur en a préparé et analysé le sel de baryum qui possédait la composition calculée. Il a, de plus, converti cet acide sulfodilactique en acide sulfolactique en le traitant par l'hydrogène sulfuré, en présence de l'oxyde d'argent, et filtrant ensuite le liquide ; celui-ci donne, par évaporation, une masse cristalline qui, isolée par le filtre, lavée et recristallisée dans l'eau, se présente sous la forme de cristaux identiques avec ceux de l'acide sulfolactique.

H. D.

Action du perchlorure de phosphore sur l'acide saccharique et sur quelques sucres ; par M. C.-J. BELL (1).

L'isomérisie entre la mannite et la dulcité paraît être due à une différence de constitution du groupe $(\text{CHOH})^4$, renfermé dans ces deux matières. C'est ce qui semble ressortir de l'isomérisie entre les acides saccharique et mucique, dans lesquels ce groupe reste inaltéré, tandis que les corps qui dérivent de ces acides par destruction du groupe $(\text{CHOH})^4$ sont identiques. En effet, MM. C.-A. Bell et Lapper (t. 30, p. 515), ont obtenu de l'éthylpyrrol par la distillation sèche du saccharate et du mucate d'éthylamine.

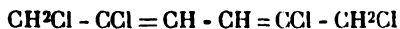
M. C.-J. Bell a entrepris des expériences pour étudier les produits de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide saccharique et la mannite, afin d'étudier la transformation du groupe $(\text{CHOH})^4$ et de la comparer à celle de ce groupe dans l'acide mucique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1271.

Lorsqu'on chauffe du saccharate de potassium sec avec six molécules de perchlorure de phosphore, lentement, à 85°, la masse se liquéfie. Ce liquide versé dans quatre fois, son volume d'eau est décomposé, et des cristaux blancs se déposent. On purifie ces cristaux par dissolution dans du carbonate de sodium, précipitation par l'acide chlorhydrique et plusieurs cristallisations dans l'alcool. Ils se présentent alors en aiguilles brillantes, solubles dans l'alcool, qui se subliment vers 260° sans fondre. Leur analyse donne des chiffres conduisant à la formule $C^6H^4Cl^2O^4$. Cette formule et les propriétés de ce corps démontrent son identité avec l'acide *muconique dichloré* de M. Liès-Bodart.

La mannite et la dulcité chauffées à 140° avec un grand excès de perchlorure de phosphore (plus de 6 molécules), jusqu'à ce que l'ébullition devienne régulière, fournissent un liquide qui, lorsqu'on le verse dans l'eau, donne une masse noire résineuse. Lorsqu'on distille cette résine dans un courant de vapeur d'eau, on obtient une huile jaunâtre de la formule $C^6H^6Cl^4$. Cette huile ne peut être distillée sans se décomposer.

M. Bell attribue à ce chlorure la formule



il l'intitule *mannito-tétrachlorhexine*.

Il résulte de ces recherches que la formation de l'acide muconique dichloré par l'acide mucique, n'est pas un fait isolé; l'acide saccharique fournit le même corps, et les sucres correspondants donnent les éthers chlorhydriques de l'alcool dichloro-muconique.

M. W.

Action du perchlorure de phosphore et de l'acide iodhydrique sur l'acide saccharique ; par M. H. de la MOTTE (1).

M. de la Motte a obtenu les mêmes résultats que M. Bell (Voir la note précédente), dans l'action du perchlorure de phosphore sur le saccharate de potassium à 80°, ainsi qu'il l'a publié dans une thèse (Halle, 1878).

D'après M. de la Motte, l'acide muconique dichloré, préparé par ce procédé, de même que celui provenant de l'acide mucique, renferme $2H^2O$ de cristallisation.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1571.

L'acide saccharique, chauffé en tubes scellés à 140-150° avec de l'acide iodhydrique en présence de phosphore rouge, donne de l'acide adipique. On isole celui-ci du produit de la réaction, en faisant bouillir avec du carbonate de plomb, et en épuisant le liquide filtré par l'éther.

M. W.

Sur la présence des acides tricarballoylique et aconitique dans le suc de betteraves ; par M. Edmond O. de LIPPMANN (1).

L'acide tricarballoylique avait été trouvé par l'auteur dans des betteraves qui n'étaient pas suffisamment mûres et qui, de plus, étaient restées longtemps exposées à un soleil d'été. Dans les plantes fraîches, il n'a pas pu constater son existence, si ce n'est peut-être en très petites quantités. Il a trouvé de l'acide aconitique dans des betteraves altérées.

J. C.

Sur la matière sucrée produite dans la décomposition de la populine ; par M. Edmond O. de LIPPMANN (2).

M. de Lippmann a déterminé avec certitude que la substance sucrée, produite dans la décomposition de la populine par les acides étendus, est du glucose ordinaire, possédant le pouvoir rotatoire à droite.

J. C.

Action de l'acide sulfurique sur les carbures $C_{10}H_{16}$; par MM. H.-E. ARMSTRONG et W.-A. TILDEN (3).

Les auteurs, rappelant les travaux de M. Riban sur le térébène, et pensant que le térébène en question n'est autre chose que du camphène inactif, font surtout remarquer la propriété qu'a son monochlorhydrate de se dédoubler par l'action de l'eau froide en donnant du camphène solide. Les courbes représentant la décomposition des chlorhydrates de térébène et de camphène par l'eau chaude sont d'ailleurs presque identiques.

Pour vérifier certaines vues théoriques sur les carbures térébiques isomères, les auteurs ont cherché à préparer du térébène

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1649.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1648.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1752.

et ont entrepris l'étude de l'action de l'acide sulfurique sur ces carbures, en cherchant, par un grand nombre d'expériences, les meilleures conditions expérimentales relatives à la température et au degré de concentration de l'acide. Il résulte de leurs observations qu'il est indispensable d'employer un acide concentré et qu'on doit laisser la température s'élever passablement. Voici comment on opère. Dans un litre d'essence de térébenthine, on verse en une fois 10^{cc} d'acide sulfurique concentré, puis on agite vivement; la température atteint bientôt 70°, alors on ajoute encore 10^{cc} d'acide et on agite. La température peut aller jusqu'à 180°. Quand elle est revenue vers 70° on ajoute une troisième dose d'acide, puis une quatrième et une cinquième. On peut opérer sur plusieurs litres à la fois, à la condition qu'on puisse assez facilement agiter pour amener toute l'essence en contact avec l'acide.

Le produit brut renferme, outre le térébène et le térébenthène non attaqué, des polymères de ces corps. On le sépare de l'acide excédant, on le neutralise par un alcali, puis on le distille dans un courant de vapeur d'eau pour se débarrasser des polymères non volatils. Le produit volatilisé est rarement inactif du premier coup; généralement on a encore une rotation de 3° à 4° pour une colonne de 20^{cm}. On l'introduit alors dans un flacon avec 20^{cc} d'acide sulfurique par litre, on agite et on répète le traitement précédent jusqu'à ce qu'on ait obtenu un pouvoir rotatoire nul. Finalement on obtient de 20 à 25 0/0 de l'essence employée en térébène brut. Le térébène brut est ensuite fractionné. Au-dessous de 155°, il passe très peu de liquide; il en passe plus vers 160°, mais la plus forte portion bout entre 173° et 180°.

La partie bouillant vers 160° correspond au térébène de M. Riban, non congelable à -27°, mais pouvant, par des fractionnements prolongés, être amené à l'état de composé cristallisé, se déposant de ses solutions alcooliques avec un aspect plumeux rappelant le sel ammoniac et fusible vers 50°. Le térébène n'est donc pas un corps liquide, mais bien du camphène inactif.

Quant à la partie bouillant entre 170° et 180°, elle renferme du cymène mêlé au double de son volume environ de terpilène bouillant vers la même température. Les produits passant de 160° à 170° sont les mêmes que les précédents et comme eux ils contiennent de petites quantités de carbures saturés.

Les auteurs ont observé que, vers la fin de la distillation du

térébène brut, il passait une petite quantité d'un carbure solide ayant les propriétés du camphène, fait déjà signalé par M. Riban.

En faisant réagir un mélange froid de volumes égaux d'acide sulfurique et d'eau sur le térébenthène, il n'y a pas d'action; en chauffant jusqu'à 80° et agitant vivement, le pouvoir rotatoire disparaît peu à peu. Dans ces conditions, il ne distille plus avec la vapeur d'eau que la moitié du liquide primitif et on constate que ce produit distillé est formé de terpilène à l'exclusion du camphène. Flawitzky, dans ces derniers temps, est arrivé aux mêmes résultats.

Le résidu de la distillation dans la vapeur d'eau ayant fourni le térébène brut est un liquide épais qui, distillé à son tour, laisse passer une huile qu'on traite encore par la vapeur d'eau. Cette dernière enlève un mélange de cymène, de camphène et de terpilène dans lequel le camphène domine. Dans cette opération, on trouve parmi les produits passant vers 200° une certaine quantité d'un corps auquel l'analyse assigne la formule du bornéol $C^{10}H^{17}(OH)$ et qui est caractérisé comme tel, aussi bien par son point de fusion (198°-199°) que par l'action de l'acide azotique qui le transforme en camphre. Ce produit toutefois est complètement inactif.

Les auteurs, dans ces recherches, ont fait leurs préparations avec du térébenthène droit d'origine américaine et avec le térébenthène gauche français. Dans tous les cas ils ont obtenu les mêmes résultats et ils continuent leurs travaux sur le carbure de l'essence de citron bouillant à 176°.

Il n'est guère possible d'expliquer la transformation des terpènes en camphènes sans admettre un changement moléculaire dû à la fixation des éléments de l'acide sulfurique sur le térébenthène d'une façon transitoire. Quand une telle combinaison se détruit, l'acide peut être régénéré en enlevant un atome d'hydrogène autre que celui qu'il avait apporté premièrement.

En oxydant par CrO_3 le camphène inactif dont la préparation a été donnée ci-dessus, on obtient un camphre inactif ayant la plus grande ressemblance avec le camphre ordinaire, mais donnant par l'acide azotique un acide camphorique fusible à 202°; son anhydride fond à 223° et régénère un acide fusible au-dessus de 200°. Déjà M. Riban, en oxydant le camphène gauche, avait observé, sur l'acide camphorique dérivé du camphre ainsi obtenu, des faits analogues.

A. E.

Action de l'iode sur les composés aromatiques à longues chaînes latérales ; par MM. K. PREIS et E. RAYMANN (1).

L'action de l'iode sur diverses variétés de térébenthine a été étudiée par différents chimistes (Kekulé, Oppenheim, Pfaff, etc.), qui tous ont reconnu que le cymène constitue l'un des principaux produits de cette réaction.

Les auteurs ont soumis au même traitement la térébenthine de « Vienne-Neustadt » qui leur avait été fournie par la maison Rössler, de Prague, et dont la portion principale distillait à 152-154°. L'essence, préalablement lavée à la soude caustique en vue de la débarrasser de toute matière résineuse, fut additionnée de la moitié de son poids d'iode, puis chauffée en tubes scellés à 230-250° pendant 12 à 14 heures. Les gaz qui s'échappaient abondamment au moment de l'ouverture des tubes, étaient formés principalement d'acide iodhydrique et d'hydrogènes carbonés, appartenant probablement à la série du méthane. Quant aux carbures liquides contenus dans les tubes, ils furent débarrassés de l'iode en excès par un lavage à la soude caustique, puis décantés et desséchés. Ce mélange commençait à bouillir à 70° et se décomposait vers 330°. Les fractions les plus importantes distillaient entre 165 et 175° et entre 180 et 220°.

La fraction bouillant entre 70 et 112°, contenait probablement des *hydrures de toluène* et du *xylène*. Oxydée par l'acide chromique, la portion (108-112°) a fourni un peu d'acide téréphtalique.

La nitration de la fraction bouillant de 138 à 143°, a donné un corps fondant à 176°, probablement du trinitro-métaxylène $C^8H^7(AzO^2)^3$. Par l'oxydation, elle a fourni de l'acide isophtalique et un peu d'acide téréphtalique : elle contenait par conséquent du *métaxylène* et des traces de *paraxylène*.

La fraction bouillant de 155 à 165°, renfermait du *mésitylène* et du *pseudocumène*.

La fraction (173-178°) paraissait contenir de l'*hydrure de cymène*.

La fraction (189-193°) renfermait un dérivé benzénique à onze atomes de carbone, mais qui est différent du laurène de Fittig,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 219.

puisqu'il a donné un composé $C^{11}H^{13}Br^3$, fusible à 205° , tandis que le laurène tribromé fond à 125° .

Enfin, la fraction ($270-300^\circ$) contenait des *terpènes polymériques*.

Les auteurs cherchent à expliquer l'absence presque complète du cymène parmi les produits obtenus, en admettant que cet hydrocarbure prend naissance, il est vrai, dans la réaction, mais qu'il ne tarde pas à subir de nouvelles transformations sous l'influence de l'iode et de l'acide iodhydrique. Ils ont constaté, en effet, qu'en chauffant le cymène à 280° , avec la moitié de son poids d'iode, on obtient une série d'hydrocarbures, possédant le 8 à 12 atomes de carbone.

La réaction en question ne semble donc différer des résultats obtenus par MM. Gustavson, Ruoff, Gessner (*Bull.*, t. 37, p. 268 et t. 38, p. 117, 121, 152, 346), dans la chloruration ou dans la bromuration complète des composés aromatiques, que par ce fait, que les chaînes latérales qui ont été séparées réagissent sur le noyau benzénique pour engendrer des hydrocarbures plus élevés. C'est un genre de réaction analogue à la synthèse du benzyle-toluène par l'action de l'iode sur le toluène (Schutzenberger : *Bull.*, t. 19, p. 51), ou à la conversion de la méthylaniline en toluidine (W. Hofmann), ou encore à la décomposition du camphre par le chlorure de zinc en fusion (Fittig : *Bull.*, t. 11, p. 78).

T. S.

Action de l'iode sur le térébenthène; par M. Henri E. ARMSTRONG (1).

Par l'action de l'iode sur l'essence de térébenthine, Kekulé et Bruylants ont obtenu du cymène, mais n'ont pas signalé la présence d'un carbure $C^{10}H^{20}$ que l'auteur s'est attaché à obtenir dans cette réaction. On additionne le térébenthène du quart de son poids d'iode, et on soumet le mélange à la distillation qui s'effectue vers 250° . Il passe environ la moitié du liquide, puis il se dégage de l'iode et de l'acide iodhydrique. Le produit distillé est remis dans la cornue, et on cohobe tant qu'il se dégage de la vapeur d'iode; finalement on distille le tout dans la vapeur d'eau.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1756.

On obtient ainsi pour 2⁴⁴,100 de térébenthène 1200[°] d'un liquide très réfrangible et complètement inactif. Le résidu a les propriétés du colophène et renferme un peu d'iode. En soumettant à la distillation fractionnée les produits passés avec la vapeur d'eau, on isole de petites quantités d'iodure d'éthyle, puis deux produits principaux passant entre 155 et 160[°], puis de 175 à 180[°]. Ces hydrocarbures sont traités par l'acide sulfurique qui n'en dissout qu'une partie. La partie insoluble fournit un carbure inodore, sans action sur le brome, l'acide azotique et l'acide sulfurique, ayant pour formule C¹⁰H²⁰. Ce carbure n'est pas homogène, mais paraît être un mélange de deux produits isomériques, l'un obtenu par M. Baeyer à l'aide de l'iodure de phosphonium et bouillant à 160[°], l'autre par M. Berthelot avec l'acide iodhydrique et passant à 170[°]. Les carbures dissous dans l'acide sulfurique provenant des portions bouillant de 155 à 160[°] aussi bien que de 168 à 177[°] fournissent du sulfoeyménate de baryum en lamelles caractéristiques et régénèrent du cymène pur. La solution sulfurique des produits bouillant au-dessus de 177[°] régénère une masse solide noire mal définie.

L'auteur fait remarquer qu'outre le cymène, il ne se produit dans cette réaction aucun carbure aromatique. MM. Preis et Raymanu (voir la note précédente) qui sont arrivés à une conclusion contraire, opéraient en vase clos à 230-250[°] et avec la moitié du poids du térébenthène en iode.

A. E.

Formation du cymène et du carbure C¹⁰H²⁰ par l'action de l'acide sulfurique sur les térébenthènes ; par M. Henri E. ARMSTRONG (1).

L'auteur a entrepris l'étude de carbures provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le térébenthène américain et débarrassés du colophène qui se forme dans cette opération par une distillation avec la vapeur d'eau. Ces carbures ont été d'abord fractionnés, puis chaque portion soumise à l'action de l'acide sulfurique.

On observe qu'il n'y a pas de térébène, c'est-à-dire de camphène, celui-ci ayant passé à l'état de polymère par l'action prolongée de l'acide sulfurique, Environ les deux tiers du carbure

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1759.

sont composés de cymène; l'autre tiers, insoluble dans l'acide sulfurique, est un carbure de la formule $C^{10}H^{20}$, liquide, inodore, bouillant de 170° à 172° et identique à celui du camphre obtenu par le même auteur. Comme il était vraisemblable d'admettre que le carbure $C^{10}H^{20}$ tirait son origine de l'essence primitive, l'auteur, afin de l'avoir pure, a distillé lui-même de la térébenthine de Bordeaux dans la vapeur d'eau, puis a traité l'essence obtenue par de l'acide sulfurique étendu (2 v. d'acide pour 1 v. d'eau). Le produit passé à la vapeur d'eau, et traité de nouveau par de l'acide plus concentré (4 : 1), est redistillé dans la vapeur. On obtient ainsi 5 % d'un carbure se comportant comme du cymène et dont les 90 centièmes en effet se dissolvent à chaud dans l'acide sulfurique. Le reste est du carbure $C^{10}H^{20}$. Avec le térébenthène russe, on obtient 8 % de cymène et 2 % de $C^{10}H^{20}$.

En employant des acides de concentration différente, les proportions relatives des deux carbures varient, ce qui montre que ces rendements ne tiennent pas exclusivement à l'essence primitive où ils préexistent. 500^{cc} d'essence traités dans un cas par de l'acide étendu (2 : 1) et dans l'autre cas par de l'acide concentré (60^{cc}) ont donné le premier 23^{cc},5 de carbure dont 4^{cc} insoluble, et le second 59^{cc},5 dont 9^{cc},5 de carbure insoluble. Avec 400 grammes de terpine pure $C^{10}H^{20}O^2 + H^2O$ on a obtenu 16^{cc},5 de carbure contenant 15^{cc},5 de cymène soluble. On voit que le carbure $C^{10}H^{20}$ se forme facilement avec les terpènes et leurs dérivés, dans la distillation de la colophane et dans celle du colophène; enfin, d'après Montgolfier, dans l'action du sodium sur le bichlorhydrate de terpilène.

A. E.

Sur la paradiéthylbenzine préparée avec la paradibromobenzine;
par M. H. ASCHENBRANDT (1).

L'auteur prépare la paradiéthylbenzine en faisant réagir la paradibromobenzine sur le sodium et l'iodure d'éthyle. Il obtient ainsi un hydrocarbure d'une constitution bien définie.

L'hydrocarbure de MM. Fittig et Kœnig est un mélange des dérivés para et ortho.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1308.

La paradiéthylbenzine est un liquide incolore d'une odeur agréable, bouillant à 181-182°; elle est très réfringente (1).

L'*acide paradiéthylbenzine-sulfonique* est un liquide qui brunit à la longue; ses sels sont bien cristallisés.

Par l'oxydation de la diéthylbenzine au moyen de l'acide nitrique étendu, il se forme de l'acide para-éthylbenzoïque; ce dernier composé peut être nitré par l'acide azotique fumant à froid.

L'*acide mononitré* cristallise dans l'eau en longues aiguilles fines fondant à 155-156°. L'auteur n'a pas remarqué la formation de plusieurs isomères.

Les *sels de baryum* $(C^9H^8O^4Az)^2Ba + 4H^2O$, et de *calcium* $(C^9H^8O^4Az)^2Ca + 2H^2O$, cristallisent en lamelles brillantes groupées en faisceaux et très peu solubles dans l'eau. Le *sel de strontium* $(C^9H^8O^4Az)^2Sr + 4H^2O$, se présente en lamelles nacrées, jaunâtres qui sont également peu solubles dans l'eau. Le *sel de sodium* $C^6H^3.Az.O^2(C^2H^5)(CO^2Na) + 2H^2O$, qui cristallise en grandes lames brillantes, est au contraire très soluble dans l'eau.

M. B.

Sur les dérivés de l'acide phénoldisulfonique; par MM. L. BARTH et M. de SCHMIDT (2).

L' α -phénoldisulfonate de potassium est chauffé au-dessus de 300°, pendant une demi-heure environ, avec un excès de potasse caustique; par l'acidification, il donne alors lieu à un dégagement d'acide sulfureux. L'éther ne peut extraire de la solution acide qu'une faible quantité de matière. Le liquide acide donne, avec le chlorure ferrique, une coloration d'un vert foncé et contient un acide diphénolmonosulfonique.

Le sel de potassium de cet acide peut être isolé, par cristallisation fractionnée, du sulfate de potasse, mais non du chlorure de potassium: la différence de solubilité entre ces deux sels n'étant pas assez forte pour permettre une séparation complète. Le sel sulfoconjugué peut s'obtenir pur en suivant l'un des pro-

(1) La diéthylbenzine que j'ai obtenue par la fixation directe de l'éthylène sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium possède un indice de réfraction plus petit que celui de la benzine.

M. B.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1260.

cédés suivants : la matière évaporée à siccité cède à l'alcool absolu le sel de potassium exempt de chlore et d'acide sulfurique ; il cristallise en aiguilles groupées, incolores, d'un éclat vitreux, qui donnent, avec le chlorure ferrique, la couleur verte ci-dessus mentionnée. Ce procédé de séparation n'est pas avantageux, car le sel lui-même est peu soluble dans un alcool qui est assez concentré pour que le chlorure de potassium ne se dissolve pas. Il est préférable, après la séparation par cristallisation de la plus grande quantité du sulfate, de précipiter le chlorure par le sulfate d'argent, en évitant d'employer un excès de celui-ci, de filtrer, d'évaporer à siccité et de reprendre le résidu par de l'alcool, étendu d'eau, tant qu'il reste assez concentré pour ne pas dissoudre du sulfate ; l'alcool à 70 % fait à peu près l'affaire.

Voici un procédé qui fournit un acide un peu moins pur, mais qui est beaucoup plus pratique : il est basé sur ce fait, que le sel de potassium de l'acide sulfoconjugué n'est pas précipité par l'acétate neutre de plomb, mais l'est, au contraire, par le sous-acétate. L'acétate neutre ajouté au sel de potassium en précipite donc d'abord le chlorure et le sulfate, qui sont séparés par le filtre ; la liqueur additionnée alors de sous-acétate de plomb donne, sous forme de précipité, le sel de plomb de l'acide sulfoconjugué ; le précipité est lavé pendant plusieurs jours à l'eau chaude, dans laquelle il est peu soluble, puis décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré. Séparé par le filtre du sulfure de plomb, le liquide est amené par évaporation à un petit volume. L'acide libre ainsi obtenu laisse encore une certaine quantité de cendres. Pour l'en débarrasser, il n'y a qu'à évaporer sa solution à siccité et à reprendre par l'alcool éthéré : l'acide s'en sépare sous la forme d'une masse brune, amorphe. On le dissout dans l'eau, et on le met à cristalliser au-dessus de SO_4H^2 . De fines aiguilles à peu près incolores se déposent sur les parois du vase ; mais le reste de la matière se prend en une masse colorée, d'un aspect cristallin douteux.

La coloration vert foncé que cette substance donne avec le chlorure ferrique passe, par l'addition de carbonate de sodium, au bleu, au violet, puis au rouge.

L'acétate neutre ne précipite pas la solution de ce composé, tandis que le sous-acétate donne un précipité blanc.

Cet acide perd son eau de cristallisation à 100° sans se décom-

poser. Sa formule est $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{SO}^3\text{H} \end{cases}$. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais non dans l'éther.

Le sel de potassium $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{SO}^3\text{K} \end{cases}$ est anhydre, il est très soluble dans l'eau, difficilement dans l'alcool absolu.

Il possède vis-à-vis des acétates de plomb les mêmes propriétés que l'acide libre. Le sel de sodium se prépare par neutralisation de l'acide au moyen du carbonate de sodium ; il cristallise avec une molécule d'eau en prismes courts et incolores ; sa solubilité est environ la même que celle du composé potassique.

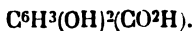
La dissolution du carbonate de baryum dans l'acide libre se fait avec une vive effervescence ; la liqueur, qui d'abord était faiblement jaune, devient d'un rouge foncé, et le sel qui s'en dépose est imprégné d'une matière huileuse rougeâtre. Purifié par dissolution dans l'alcool bouillant, après évaporation de celui-ci, ce sel de baryum se présente en aiguilles blanches, ne contenant pas d'eau de cristallisation. Il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, même bouillant.

Les auteurs ont renoncé à la préparation des sels des métaux lourds. Celui de cadmium est un sirop brun incristallisable. Les sels de cuivre, de plomb sont des mélanges de sels basiques.

La substance extraite par l'éther du produit de la fusion avec la potasse est principalement de la pyrocatéchine.

Cette formation de pyrocatéchine semble indiquer que non seulement un des groupes sulfonés peut être séparé de l'acide phénoldisulfonique, mais que tous les deux même peuvent en être arrachés. Cependant la fusion de l'acide diphenolmonosulfonique avec un alcali ne fournit pas de dérivé trihydroxylé.

En employant comme fondant la soude, au lieu de la potasse, l'un des auteurs a obtenu une petite quantité d'acide protocaté-chique :



**Sur l'acide oxyphénylacétique et sur ses dérivés ;
par M. F. FRITSCHÉ (1).**

L'acide oxyphénylacétique a été découvert par M. Heintz. D'après la méthode indiquée par ce chimiste, on ne peut préparer que de petites quantités de ce corps.

M. Fritsche indique la préparation suivante : on mélange, dans une poêle plate, une solution concentrée chaude de 12 parties de monochloracétate de sodium et 10 parties de phénate de sodium blanc et sec. Le mélange s'échauffe et commence à mousser. Quand la réaction se ralentit, on chauffe légèrement pour transformer tout l'acide monochloracétique, ce qui se reconnaît à la consistance sirupeuse du mélange ; puis on dissout le produit de la réaction, encore chaud, dans l'eau et on laisse refroidir la solution pour la décomposer ensuite par l'acide chlorhydrique. L'acide oxyphénylacétique se dépose sous la forme d'une huile brune, qui finit par se prendre en masse ; pour le purifier, on l'exprime entre du papier, on le lave à l'eau froide et on le fait cristalliser dans l'eau chaude (2).

L'acide oxyphénylacétique $C^6H^5O.CH^3-COOH$ cristallise en longues aiguilles blanches, fusibles à 90° , solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable, la benzine et le sulfure de carbone. Il distille à 285° avec une légère décomposition. Le chlorure ferrique donne dans la solution de l'acide et de ses sels, un précipité jaune qui devient rouge-brique lorsqu'on le sèche.

L'acide oxyphénylacétique jouit de propriétés antiseptiques ; à $\frac{1}{100}$ il empêche la fermentation. L'acide nitrique, même étendu, le convertit en dinitrophénol.

Les sels de l'acide oxyphénylacétique ont été préparés en dissolvant les carbonates dans l'acide et évaporant la solution. Ils sont tous solubles dans l'eau, surtout les sels alcalins.

Le sel sodique $2(C^6H^5ONaO^3)+H^2O$ est en aiguilles. Les sels de potassium et d'ammonium sont anhydres. Le premier de ceux-ci, chauffé à 300° , ne s'altère pas ; le sel d'ammonium maintenu à 100° pendant quelque temps se transforme en amide.

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 20, p. 267.

(2) Giacosa a préparé cet acide en fondant du phénol et de l'acide monochloracétique, au bain-marie, et en y ajoutant de la lessive de soude d'une densité 1,8.

Le sel de baryum $(C^8H^7O^3)_2Ba + 3H^2O$ et de calcium $(C^8H^7O^3)_2Ca + 3\frac{1}{2}H^2O$ sont cristallisés en aiguilles.

L'acide oxyphénylacétique, dissous dans l'alcool méthylique ou éthylique, fournit, à la température ordinaire, au bout de quelque temps, les éthers correspondants. Pour accélérer la formation de ces corps, on fait passer du gaz chlorhydrique dans la solution alcoolique bouillante. Après saturation, on étend d'eau et on lave l'huile qui se dépose, pour la sécher ensuite sur du chlorure de calcium.

L'éther méthylique $C^8H^7O^3.CH^3$ bout à 245° ; à $17^\circ,5$, il possède la densité 1,150. Il est insoluble dans l'eau. L'ammoniaque le transforme en amide, le brome en éther bromé.

L'éther éthylique $C^8H^7O^3.C^2H^5$ bout à 251° ; à $17^\circ,5$, il a une densité de 1,104.

Oxyphénylacétamide $C^6H^5O.CH^3-COAzH^2$. La meilleure méthode de préparation de ce corps consiste à décomposer lentement l'éther éthylique par deux fois son volume d'ammoniaque aqueuse concentrée. On le purifie par cristallisation dans l'eau chaude. L'amide oxyphénylacétique cristallise en tables rhombiques, fusibles à $101^\circ,5$, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool.

Chauffée avec l'anhydride phosphorique ($\frac{1}{2}$ p.), elle fournit l'oxyphénylacétonitrile $C^6H^5OCH^2CAz$. En même temps il se forme un peu de phénol, que l'on enlève par distillation fractionnée. Le nitrile oxyphénylacétique est un liquide incolore, bouillant à $235-238^\circ$; à $17^\circ,5$, il possède une densité de 1,09.

Oxyphénylacétothiamide $C^6H^5O.CH^3-CSAzH^2$. On la prépare en chauffant un mélange de nitrile et un peu d'ammoniaque alcoolique dans un courant de gaz sulfhydrique. Par refroidissement de la solution filtrée, la thiamide se dépose; on la purifie par cristallisation dans l'alcool. Elle est en prismes rhombiques, fusibles à 111° , peu solubles dans l'eau et dans l'alcool froids, solubles dans l'éther.

Oxyphénylacétanilidine $C^6H^5O.CH^3-COAzH-C^6H^5$. Elle se forme lorsqu'on maintient l'oxyphénylacétate d'aniline fondu à 150° pendant une demi-heure. On la purifie par cristallisation dans l'alcool chaud. Elle cristallise en longues aiguilles, fusibles à 99° , peu solubles dans l'eau et dans l'alcool froid.

Acide orthonitro-oxyphénylacétique. $C^6H^4(AzO^2)O.CH^3-CO^2H$. — Pour préparer cet acide, on évapore un mélange de solutions

d'orthonitrophénate de sodium et d'acide monochloracétique. Il est nécessaire d'employer 2 molécules d'acide pour 1 molécule de nitrophénate, et d'ajouter la seconde molécule d'acide au mélange lorsqu'il est devenu pâteux. L'opération est finie lorsque le mélange ne se colore plus en rouge par la lessive de soude. Alors on verse le produit dans l'eau, et on précipite l'acide par HCl. On le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude. L'acide orthonitro-oxyphénylacétique cristallise en octaèdres microscopiques, jaunes, fusibles à $156^{\circ},5$, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Le sel de sodium $C^6H^6(AzO^2)NaO^3 + H^2O$ est en écailles jaunes; le sel barytique $[C^6H^6(AzO^2)O^3]^2Ba + H^2O$ cristallise en aiguilles jaunes, et le sel de cuivre $[C^6H^6(AzO^2)O^3]^2Cu + 5H^2O$ est en prismes verts; ces deux derniers perdent leur eau à 150° .

Lorsqu'on réduit l'acide orthonitro-oxyphénylacétique par l'étain et l'acide chlorhydrique, l'acide ortho-amido perd les éléments de l'eau et fournit l'anhydride $C^6H^7AzO^2$, qui se dépose du sein du mélange. Purifié par cristallisation dans l'alcool, il se présente sous la forme d'aiguilles groupées en sphères, fusibles à $143-144^{\circ}$.

Il peut être sublimé; il est insoluble dans l'eau.

Acide paranitro-oxyphénylacétique $C^6H^4(AzO^2)OCH^2-CO^2H$. — On prépare cet acide en substituant le paranitrophénate de sodium à l'ortho-dérivé dans la préparation précédente. Il cristallise en lamelles fusibles à 183° , peu solubles dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther. Son sel sodique renferme $3H^2O$, les sels de baryum et de cuivre $10H^2O$. On n'a pas réussi à isoler un produit de réduction de cet acide.

Acide monobromoxyphénylacétique $C^6H^4BrOCH^2-CO^2H$. — L'éther de cet acide se forme lorsqu'on ajoute peu à peu 65 grammes de brome à une solution refroidie de 70 grammes d'éther oxyphénylacétique dans 140 grammes de sulfure de carbone. Après avoir ajouté tout le brome, on chasse l'acide bromhydrique au bain-marie, et puis on distille le sulfure de carbone, après avoir filtré la solution. On décompose l'éther par la soude, et on fait cristalliser l'acide dans l'eau chaude. Il est en prismes quadratiques fusibles à $153-154^{\circ}$, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Les sels de sodium $C^6H^4BrO^3Na + 2H^2O$ et de baryum $(C^6H^4BrO^3)^2Ba + 3H^2O$ sont en aiguilles. L'éther

éthylque $C^6H^5BrO^2.C^2H^5$ cristallise en prismes rhombiques fusibles à 59° , solubles dans l'alcool.

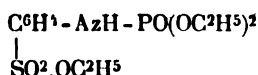
M. W.

Sur l'acide paramidophénylsulfureux; par M. G. LAAR (1).

L'acide paramidophénylsulfureux (acide sulfanilique), préparé par l'action de l'acide sulfurique sur l'aniline, se dépose d'une solution aqueuse à 1 % en cristaux monocliniques, renfermant $2H^2O$. M. Laar a étudié quelques sels de l'acide sulfanilique, et rectifie les données de Gerhardt, relatives à leur eau de cristallisation; le *sel de sodium* renferme $2H^2O$; quant au *sel potassique* $C^6H^5AzSO^3K + 1\frac{1}{2}H^2O$, il cristallise en prismes rhombiques peu solubles dans l'alcool bouillant. Le *sel d'aniline* $(C^6H^7AzSO^3)^2C^6H^7Az$ cristallise en aiguilles, qui se décomposent à 150° en aniline et en acide.

Lorsqu'on traite l'acide paramidophénylsulfureux, en solution dans la benzine, par le perchlorure de phosphore, la solution filtrée laisse déposer, en s'évaporant, des cristaux fusibles à 158° correspondant à la formule $C^6H^5AzSPO^3Cl^3$. Ces cristaux sont solubles dans l'éther et dans le chloroforme chaud; ils ne sont pas purs, mais la formule paraît exacte, car elle se trouve confirmée par l'analyse des éthers éthylque et méthylque de ce composé, qui paraît être le *trichlorure de l'acide phosphanilide-sulfureux*. Les *éthers éthylque* $C^6H^5AzSPO^3(OC^2H^5)^3$ et *méthylque* $C^6H^5AzSPO^3(OCH^3)^3$ se forment lorsqu'on verse dans les alcools absolus correspondants le produit de l'action du perchlorure de phosphore sur le sulfanilate de potassium, après avoir chassé l'acide chlorhydrique au bain-marie. Pour les purifier, on ajoute de l'eau à la solution alcoolique, et on redissout l'huile déposée dans l'alcool pour la précipiter de nouveau par l'eau. On répète cette opération plusieurs fois; finalement l'huile se prend en masse, plus rapidement qu'au commencement, et quand le composé est pur, il se dépose d'emblée en cristaux. L'éther éthylque cristallise en longues aiguilles fusibles à 102° ; l'éther méthylque est en écailles fusibles à 114° . Ces éthers sont solubles dans tous les véhicules sauf l'essence de pétrole et le sulfure de carbone.

Lorsqu'on fait bouillir l'éther éthylique avec de l'eau, il fond et finit par se dissoudre. La solution est acide et renferme de l'alcool ; par concentration elle fournit de l'acide sulfanilique, et peu d'acide phosphorique. Le liquide séparé de l'acide sulfanilique, exempt d'alcool, chauffé à 150-160° en tubes scellés, donne de l'acide phosphorique et de l'alcool. L'eau à 100° dédouble donc cet éther en acide sulfanilique et en acide diéthylphosphorique. En vertu de cette décomposition, M. Laar, attribue à cet éther la formule

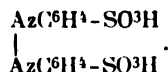


car la formation de l'acide diéthylphosphorique ne saurait être expliquée par une formule dans laquelle le phosphore se trouve uni au groupe phényle.

L'acide dibromo-sulfanilique traité par le perchlorure de phosphore donne une masse brune, que l'alcool convertit en l'éther éthylique du chlorure de l'acide dibromophosphanilide-sulfureux $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}^2\text{AzPSO}^3\text{Cl(OC}^2\text{H}^5\text{)}_2$. Ce composé cristallise en aiguilles blanches, fusibles vers 170°, solubles dans le chloroforme, la benzine et l'acétone. Il n'est pas absolument pur, étant mélangé avec l'éther tri-éthylique, dont on ne peut pas le séparer.

L'acide diméthylsulfanilique, traité par le perchlorure de phosphore fournit un chlorure qui a été transformé en éther éthylique, $\text{C}^6\text{H}^4\text{-}\begin{array}{c} \text{Az(CH}^3\text{)}_2 \\ | \\ \text{SO}^2.\text{OC}^2\text{H}^5 \end{array}$. Il cristallise en écailles brillantes fusibles à 85°, solubles dans la benzine, le chloroforme, l'acétone, l'éther, l'alcool et le sulfure de carbone. Cette réaction fournit un nouvel appui pour la constitution du dérivé phosphoré.

Lorsqu'on oxyde le sulfanilate de potassium avec 3 fois son poids de permanganate de potassium en solution dans l'eau à 4 0/0, on le transforme en sel potassique de l'acide azo-phényldisulfureux



On isole ce sel par évaporation de la solution, séparée du peroxyde de manganèse par filtration, après avoir légèrement chauffé pour achever l'oxydation. Il cristallise avec 2 1/2 H²O en cristaux rouges, peu solubles dans l'eau. M. W.

**Sur quelques dérivés de l'orthonitraniline ;
par M. Ch. RUDOLPH (1).**

L'auteur a préparé l'orthonitrophényluréthane



en dissolvant l'orthonitraniline dans le chloroforme et en chauffant au réfrigérant ascendant avec de l'éther chloroxycarbonique. Lorsque la réaction est terminée, on distille le chloroforme et on purifie l'orthonitrophényluréthane en la faisant recristalliser dans l'éther de pétrole ; elle se présente alors sous la forme de prismes jaunes, fusibles à 58°. Par la réduction de l'orthonitrophényluréthane au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, ou du chlorure stanneux, on obtient, en concentrant la solution après avoir éliminé l'étain par l'hydrogène sulfuré, le chlorhydrate de l'orthoamidophényluréthane sous la forme de grandes tables incolores, très solubles dans l'eau et ne renfermant pas d'eau de cristallisation. L'orthoamidophényluréthane s'obtient en décomposant le chlorhydrate par les alcalis et épuisant par l'éther ; on distille l'éther et on purifie ce corps par cristallisation dans l'eau ; il se présente alors sous la forme de longues aiguilles incolores, fusibles à 86°.

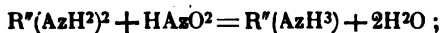
En chauffant l'orthoamidophényluréthane au-dessous de son point de fusion, il se forme l'orthophénylènurée $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{AzH} \end{smallmatrix} \text{CO}$. Ce composé se forme également par la réduction de l'orthonitrophényluréthane lorsqu'on ne refroidit pas suffisamment la liqueur.

L'orthophénylènurée cristallise dans l'alcool et dans l'eau (dans laquelle elle est difficilement soluble même à chaud) en lamelles fusibles à 305°.

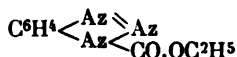
Si l'on mélange des solutions aqueuses de nitrite de potassium et de chlorhydrate d'orthoamidophényluréthane, il se forme, au bout de quelque temps, un précipité formé d'aiguilles incolores qui, purifiées par cristallisation dans l'alcool, fondent à 73°. Au contact de l'air, elles prennent une coloration rougeâtre. D'après les recherches de MM. Hofmann et Ladenburg (*Bull.* t. 26, p. 389.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1215.

on sait qu'il n'y a que les orthodiamines de la série aromatique qui soient décomposées par l'acide nitreux d'après l'équation



on peut attribuer au composé obtenu au moyen de l'orthoamido-phényluréthane la formule



G. GCH.

Sur une décomposition remarquable du chlorhydrate de phényléthylamine ; par MM. M. FILETI et A. PICCINI (1).

La phényléthylamine (2) se forme par la réduction de l'amygdaline ainsi que l'a démontré M. Fileti.

Le chlorhydrate de cette base fusible à 217°, chauffé à l'ébullition, donne une petite quantité d'une matière huileuse, qui a été identifiée comme étant du *styrol*, au moyen de son point d'ébullition, de l'analyse et du point de fusion de son dibromure (70-71°), et de sa propriété de se transformer en mélastyrol.

En même temps que le styrol, il se forme une masse cristalline qui se sublime, et dont la solution aqueuse chaude laisse déposer par le refroidissement des cristaux fusibles à 265°, formés de chlorhydrate de diphenyle-diéthylamine ($C^6H^5-C^2H^4$)²AzH.HCl.

M. W.

Sur les dérivés amidés de la diphenylamine ; par MM. R. NIETZKI et Otto N. WITT (3).

Pour préparer les dérivés nitrés devant servir à obtenir les dérivés amidés de la diphenylamine, on introduit peu à peu, en évitant toute élévation de température, la diphenylamine dans le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1308.

(2) La phényléthylamine est liquide. Le composé solide fusible à 101-104°, qui a été décrit comme phényléthylamine, est en réalité le carbonate de cette base, formé par l'absorption de l'acide carbonique de l'air.

(Note des auteurs.)

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1339.

mélange d'acide acétique, d'azotite d'amyle, d'alcool et d'acide nitrique précédemment indiqué (t. 31, p. 465). Quand toute la diphenylamine a été introduite, on abandonne le mélange à lui-même pendant 24 heures ; le rendement est théorique. On traite ensuite le produit, formé de nitrosamine, par un mélange à volumes égaux d'alcool et d'acide chlorhydrique fumant ; la réaction est très énergique et donne comme produit final un mélange des deux dinitrodiphénylamines isomériques. La mononitrodiphénylamine ne peut pas s'obtenir ainsi, car sa nitrosamine est convertie en une masse goudronneuse par l'action de HCl.

Pour séparer les deux dérivés dinitrés, on les dissout dans une quantité d'aniline bouillante suffisante pour qu'il ne se dépose rien par le refroidissement. Par l'addition de son volume d'alcool à la solution, la dinitrodiphénylamine *ortho* cristallise seule. Son isomère *para* reste dissous : on chasse l'alcool et une partie de l'aniline, puis l'on fait cristalliser dans la benzine les cristaux qui se déposent.

Monamidodiphénylamine. On réduit la mononitrodiphénylamine par l'acide acétique et la poudre de zinc. On épuise la masse produite par l'eau, on sature la solution avec un alcali et on agite avec l'éther.

Le sulfate $[AzH.C^6H^5.C^6H^4(AzH^2)]^2SO^4H^2$ se présente en lamelles argentées qui verdissent lentement à l'air. La base libre, obtenue en ajoutant de l'ammoniaque à la solution bouillante du sulfate, se dépose en lamelles brillantes, fusibles à 61°. Le dérivé acétylé $C^{12}H^{11}Az^2(C^2H^3O)$ fond à 158° et cristallise dans l'alcool faible en lamelles brillantes ou en aiguilles.

Cette base est identique avec celle que M. Witt a obtenue à l'aide de la tropéoline OO (t. 33, p. 329). Traités par le chlorure ferrique, ses sels se colorent en rouge, puis en vert, ou bien si les solutions sont concentrées, on obtient un précipité vert, analogue au noir d'aniline. Une oxydation plus profonde donne naissance à la quinone, ce qui prouve que les groupes AzH et AzH² occupent une position *para*.

Liamidodiphénylamines. — La dinitrodiphénylamine jaune donne par réduction une base fusible à 158° (non à 155°), identique avec celle que fournit la réduction du noir d'aniline (Nietzki, t. 33, p. 69).

La dinitrodiphénylamine rouge donne une base amidée qui n'a encore été obtenue que sous la forme d'une huile épaisse. Les

sels de cette base sont très solubles et cristallisent difficilement.

Son dérivé *acétylé* $C^{12}H^{12}Az^3(C^2H^3O)^2$ cristallise dans l'alcool faible en aiguilles rougeâtres fusibles à 208° . Saponifié par HCl concentré, ce dérivé fournit le chlorhydrate de la base en cristaux qui ne s'altèrent pas à l'air comme le sel obtenu directement avec le produit de la réduction de la dinitrodiphénylamine. Le *chloroplatinate* $C^{12}H^{12}Az^3.H^2PtCl^6$ est soluble dans l'eau bouillante et cristallise en aiguilles jaunes.

ED. W.

Action des sulfochlorures sur les amines; par MM. W. MICHLER et G. MORO (1).

Chlorure trichlorométhylsulfureux et diméthylaniline. — On chauffe la diméthylaniline dans un ballon, au bain-marie, et l'on introduit le chlorure trichlorométhylsulfureux par petites portions. La réaction est énergique : il se dégage de l'acide sulfureux et le produit de la réaction se transforme en une masse verte. On distille l'excès de diméthylaniline avec la vapeur d'eau et l'on reprend le résidu par l'éther, qui abandonne par évaporation des cristaux rhomboédriques, fusibles à 152° , exempts de chlore et de soufre, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'analyse conduit à la formule d'une *tétraméthyldiamidobenzophénone* :



Cette combinaison est basique et fournit un *chloroplatinate* bien cristallisé :



La formation de cette acétone pourrait s'expliquer par l'existence d'un chlorure $C^6H^4Az(CH^3)^2-CCl^3-C^6H^4Az(CH^3)^2$, qui se décomposerait sous l'influence de l'eau. Ce chlorure prendrait naissance d'après l'équation :



Le résidu, insoluble dans l'éther, est additionné d'ammoniaque. On distille avec la vapeur d'eau la diméthylaniline mise en liberté

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1168.

et on dissout le résidu dans l'éther, qui laisse, par évaporation, un corps cristallisant dans l'alcool en feuillets incolores.

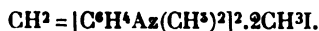
Les nombres fournis par l'analyse s'accordent avec la formule du tétraméthyldiamidodiphénylméthane $[C^6H^4Az(CH_3)_2]^2 = CH^2$.

M. Hanhardt (*Berichte d. d. chem. Gesellschaft*, t. 12, p. 680) a obtenu un corps semblable par l'action du tétrachlorure de carbone sur la diméthylaniline, ce qui prouve que le chlorure trichlorométhylsulfureux agit, avec élimination d'acide sulfureux, comme le tétrachlorure de carbone sur la diméthylaniline.

Le tétraméthyldiamidodiphénylméthane fond à 91°, et son chlorhydrate forme avec le chlorure de platine un sel double :



La base se dissout facilement dans l'iodure de méthyle, et le produit cristallisé dans l'eau correspond à la formule :



On obtient le chlorure correspondant en traitant l'iodure par du chlorure d'argent récemment précipité. C'est un corps cristallisant en aiguilles très solubles dans l'eau.

En dissolvant la base dans l'alcool, et en ajoutant de l'acide chlorhydrique et une solution concentrée d'azotite de sodium, on obtient un dérivé nitrosé, qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles fusibles à 165°.

La formation de composés basiques, par l'action des sulfochlorures sur la diméthylaniline, semble constituer une réaction générale, car les chlorures phénylsulfureux, crésylsulfureux, naphtylsulfureux α et β ont fourni des corps analogues au tétraméthyldiamidodiphénylméthane.

J. R.

Production de composés aromatiques sulfonés ou sulfinés au moyen des dérivés diazoïques et de l'acide sulfureux ; par MM. F.-H.-S. MÜLLER et F. WIESINGER (1).

Acides sulfonés du toluène. — Ils ont été préparés au moyen des composés diazoïques correspondants. Les différents isomères ont été bien caractérisés par leur transformation en un grand nombre de dérivés.

L'acide sulfoné *para* a fourni :

Un *chlorure* $C^6H^4.(CH^3)_{(4)}(SO^2Cl)_p$, fondant à 69° ;

Une *amide* $C^6H^4.(CH^3)_{(4)}(SO^2AzH^3)_p$, fondant à 137° ;

Une *anilide* $C^6H^4.(CH^3)_{(4)}(SO^2AzH.C^6H^5)_p$, fondant à 103° ;

Une *toluide* $C^6H^4.(CH^3)_{(4)}(SO^2AzH.C^7H^7)_p$, fondant à 118 ;

L'acide *ortho* a donné :

Un *chlorure* liquide $C^6H^4.(CH^3)_{(4)}(SO^2Cl)_o$;

Une *amide* fondant à 153° ;

Une *anilide* fondant à 136° ;

Une *toluide* fondant à 134°.

L'acide *méta* a donné :

Un *chlorure* liquide ;

Une *amide* fondant à 107° ;

Une *anilide* fondant à 72° ;

Une *toluide* fondant à 103°.

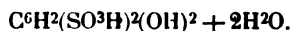
En transformant l'acide ortho-amidobenzoïque d'abord en composé diazoïque, puis en chauffant celui-ci avec une solution alcoolique d'acide sulfureux, on obtient l'acide orthosulfobenzoïque.

J. C.

Sur l'acide résorcine-disulfonique ; par M. V. TEDESCHI (1).

L'auteur prépare l'acide résorcine-disulfonique en introduisant 1 partie de résorcine dans 2 parties d'un mélange d'acide sulfurique fumant et d'anhydride sulfurique. Le tout ne tarde pas à se prendre en masse. On dissout dans l'eau, puis on ajoute de l'éther et on agite afin d'enlever la résorcine non attaquée. On se débarrasse de l'excès d'acide sulfurique en chauffant doucement la solution avec du carbonate de plomb. Lorsque les prises d'essai ne précipitent plus par le chlorure de baryum, on fait passer un courant rapide d'hydrogène sulfuré, on filtre, pour séparer le sulfure métallique, et finalement on concentre dans le vide sec.

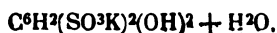
Au bout d'un temps assez long, on voit se former des aiguilles blanches, fines et soyeuses. Le nouvel acide possède une composition exprimée par la formule :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 42, p. 1267.

On ne peut pas chasser les deux molécules d'eau de cristallisation sans décomposer l'acide. Il est également détruit par l'évaporation de sa solution, ou par une température de 100°; il se forme de l'acide sulfurique comme produit de décomposition. Le nouvel acide est très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. La solution aqueuse, traitée par le perchlorure de fer, prend une belle coloration rouge-rubis.

Le sel neutre de *potassium* a pour formule :



Il cristallise en larges aiguilles prismatiques, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. La solution aqueuse se colore, comme celle de l'acide, sous l'influence du perchlorure de fer. La molécule d'eau de cristallisation est chassée par une température de 130°.

Le sel neutre de *baryum*,



cristallise en belles aiguilles incolores. Il est assez soluble dans l'eau, mais lorsqu'il a séjourné un certain temps à l'air, sa solution aqueuse présente toujours un certain trouble. Les trois molécules d'eau de cristallisation se dégagent à la température de 120°. Il existe un *sel basique de baryum* qui se forme dans la préparation du sel neutre; il se présente sous la forme d'une poudre fine et très dense. L'auteur n'a pu encore en établir la formule.

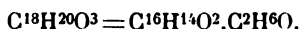
En fondant le nouvel acide avec la potasse, l'auteur a obtenu une petite quantité de phloroglucine. La fusion avec la soude n'a donné que des traces du même corps, W. G.

Action des composés organo-métalliques sur les quinones;
par M. Francis R. JAPP (1).

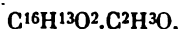
L'auteur a fait réagir la phénanthraquinone finement pulvérisée sur une solution étherée de zinc-éthyle. Il a vu se former un composé pulvérulent blanchâtre, qu'il a traité par l'eau avec précaution; il s'est dégagé aussitôt des torrents de gaz. L'hydrate

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 22, p. 1303.

de zinc a été séparé au moyen de l'acide chlorhydrique, et on a repris par l'alcool chaud. Après refroidissement, de grandes et belles tables cristallines se sont déposées au fond du ballon. Le nouveau composé a été purifié par de nouvelles cristallisations et analysé. Il a donné des chiffres conduisant à la formule $C^{18}H^{20}O^3$. L'auteur le considère comme formé par la combinaison d'une molécule d'alcool et d'une molécule d'un corps $C^{16}H^{14}O^3$, qu'il n'a pu obtenir encore à l'état de pureté :



Le nouveau composé fond à 77° , et commence déjà à se ramollir à 73° . Il est soluble dans tous les dissolvants usuels, sauf dans l'eau. Si on le pulvérise finement, et qu'on le laisse exposé pendant quelques jours à l'air, il se colore en jaune orangé et se convertit en une masse gommeuse. Dans le vide, il ne subit aucune transformation semblable. En le traitant par l'acide acétique anhydre, l'auteur a obtenu la combinaison



Cette combinaison est soluble dans l'alcool et dans l'essence de pétrole. Son point de fusion est situé à 103° . w. œ.

Sur les combinaisons du trichlorure de benzyle avec les phénols et les bases tertiaires aromatiques ; par M. Oscar DEBNER (1).

Par l'action du trichlorure de benzyle sur le phénol anhydre, l'auteur a obtenu une matière colorante, qui se présente sous la forme de croûtes rouges, dures et brillantes. Cette substance est peu soluble dans l'eau, au sein de laquelle elle fond par l'action de la chaleur ; elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, qu'elle colore en jaune, très soluble dans l'acide acétique, moins soluble dans la benzine. Sa solution dans les alcalis est d'un violet rougeâtre ; cette coloration disparaît par l'exposition à l'air. Les acides précipitent la nouvelle matière colorante sous la forme de flocons d'un rouge clair. La couleur violet-rougeâtre de la solution alcaline ne teint pas les fibres textiles, tandis que la solution de la matière colorante libre teint en jaune d'or. Suj-

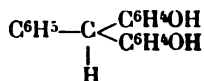
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 1462.

vant l'auteur, elle fond un peu au-dessus de 100°, et se décompose à une température plus élevée.

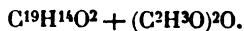
En la soumettant à l'action des réducteurs, l'auteur a obtenu un composé cristallisé en belles aiguilles légèrement jaunâtres, soluble dans les alcalis, fondant à 161°. Les acides le précipitent de sa solution alcaline ; il est soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique cristallisable, insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau chaude. L'auteur lui a trouvé la composition suivante :



Il se forme donc par la fixation de deux atomes d'hydrogène sur la molécule de la matière colorante $\text{C}^{19}\text{H}^{14}\text{O}^2$. Si on le chauffe au-dessus de son point de fusion, il se colore en rouge et se dissout dans les alcalis avec la coloration caractéristique de la substance dont il dérive. Le bichromate potassique en solution acétique régénère partiellement la matière colorante primitive. Si l'on traite la solution alcaline du composé hydrogéné par le ferri-cyanure de potassium, on obtient un précipité amorphe, rouge brunâtre, complètement insoluble dans les alcalis. D'après l'auteur, l'hydrogénation de la matière colorante fournit un phénol, et le composé obtenu par lui n'est autre que le *dioxy-triphenylméthane*, dont la constitution est exprimée par la formule :



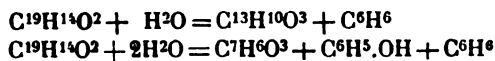
En traitant la matière colorante par l'acide acétique cristallisable, l'auteur a obtenu le composé



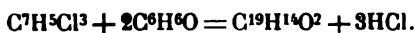
Ce composé acétique est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable et la benzine. Il cristallise en gros rhomboèdres incolores, et fond à 119°. Il est très stable. Il faut le chauffer pendant très longtemps avec les alcalis pour le dédoubler en ses constituants. L'acide sulfurique très concentré le décompose seul rapidement.

L'auteur a ensuite fondu la matière colorante avec la potasse caustique. Il s'est dégagé de la benzine, et il y a eu formation de

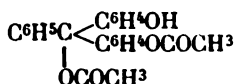
dioxybenzophénone et d'acide paroxybenzoïque. Ces deux corps ont été analysés et leurs réactions étudiées :



L'auteur explique la formation de la nouvelle matière colorante par l'équation :



Quant à la combinaison acétique, elle aurait la constitution suivante :



W. G.

Sur les dérivés diéthyliques et diamylliques de l'anhydrobenzoyldiamidobenzine ; par MM. M. HÜBNER et E. SIMON (1).

Lorsqu'on chauffe un mélange d'anhydrobenzoyldiamidobenzine et d'iodure d'éthyle à 210°, pendant 4 heures, on obtient le *triiodure de diéthylanhydrobenzoyldiamidobenzine* $\text{C}^6\text{H}^4(\text{Az}^2)\text{C}.\text{C}^6\text{H}^5, 2\text{C}^2\text{H}^5, \text{I}^3$. Ce composé cristallise en lamelles rouge-brun, fusibles à 154-155°, solubles dans l'alcool bouillant. Chauffé en solution alcoolique, avec de l'hydrate de plomb, il fournit le *mono-iodure* de la même base $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{Az}^2\text{I}$, qui est en aiguilles jaunes. Le mono-iodure en solution aqueuse, chauffé avec de la potasse, donne l'*hydroxyde* $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{Az}^2.\text{OH}$, fusible à 132°. L'hydroxyde est soluble dans l'alcool, la benzine, le chloroforme et l'essence de pétrole ; l'acide chlorhydrique le transforme en *chlorure* $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{Az}^2\text{Cl}, 2\text{H}^2\text{O}$, qui cristallise en tables incolores ; à 125°, il perd $2\text{H}^2\text{O}$. La solution aqueuse du chlorure, additionnée de chlorure de platine, laisse déposer des cristaux oranges de *chloroplatinate* $(\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{Az}^2\text{Cl})^2\text{PtCl}^4$.

Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique étendu à une solution de l'hydroxyde, on obtient le *sulfate* $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{Az}^2.\text{HSO}^4 + \text{H}^2\text{O}$, qui se dépose en tables incolores ; lorsqu'on concentre la solution

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 42, p. 1342.

à 120°, il perd son eau. Le *nitrate* forme une huile insoluble dans l'eau.

Les *dérivés diamyliques* de l'anhydrobenzoyldiamidobenzine, décrits par Pichler, ne possèderaient pas une composition analogue aux dérivés diéthylés, d'après cet auteur.

MM. Hübner et Simon, ayant repris l'étude de ces dérivés amyliques, ont reconnu que leur composition est analogue à celle des dérivés diéthylés. Ces chimistes ont préparé le *triiodure*, l'*hydroxyde*, le *chlorure*, le *chloroplatinate* et le *nitrate de diamylanhydrobenzoyldiamidobenzine*. Le triiodure fond à 111-112°, l'hydroxyde, à 90-92°; le nitrate est en tables incolores, fusibles à 90°.

M. W.

Sur les acides aldéhydoxybenzoïques dérivés de l'acide métoxybenzoïque; par MM. Ferd. TIEMANN et L. LANDSHOFF (1).

Ce mémoire a pour objet l'étude de l'action du chloroforme sur l'acide métoxybenzoïque en solution alcaline, action semblable à celle déjà appliquée aux acides paroxybenzoïque et salicylique. 28 grammes d'acide métoxybenzoïque dissous dans 150 centimètres cubes d'une lessive de soude à 80 % et chauffés avec 35 grammes de chloroforme donnent un liquide jaune dont la couleur va peu à peu en se fonçant. L'opération est arrêtée au bout de 5 heures environ; l'excès de chloroforme chassé, la liqueur, acidulée par l'acide chlorhydrique, est abandonnée au refroidissement. Le précipité formé, recueilli sur un filtre, est ensuite dissous dans l'éther, et l'acide aldéhydométoxybenzoïque est séparé de l'acide métoxybenzoïque non décomposé par agitation avec du bisulfite de soude. Le sel double, décomposé à chaud par l'acide sulfurique, laisse déposer l'acide libre sous la forme d'une poudre cristalline jaunâtre; sa solution dans l'eau bouillante est additionnée d'une petite quantité d'acétate de plomb et de quelques gouttes d'ammoniaque: traitement qui précipite la matière jaune; le liquide est débarrassé du plomb par l'acide sulfurique. L'*acide orthoaldéhydométoxybenzoïque* se dépose par le refroidissement de la liqueur en aiguilles blanches; il est peu soluble dans l'eau, même à chaud; en revanche, l'alcool et

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1334.

l'éther le dissolvent avec facilité. A 220° sa poudre commence à se rassembler en une seule masse et il fond à 234° en une huile d'un jaune foncé.

Une lessive de soude colore fortement en jaune l'acide orthoaldéhydrométoxybenzoïque ; sa solution aqueuse donne avec le chlorure ferrique une couleur violette. Les sels neutres de baryum et de calcium sont facilement solubles dans l'eau.

Une solution ammoniacale de l'acide, ajoutée à du chlorure de baryum ou à du chlorure de calcium, détermine la précipitation de sels basiques ; celui de baryum est grenu, celui de calcium est floconneux. Le nitrate d'argent donne avec le sel neutre ammoniacal un précipité qui est soluble dans beaucoup d'eau chaude, et qui en cristallise par refroidissement.

Les tentatives de transformation de l'acide orthoaldéhydrométoxybenzoïque en aldéhyde salicylique, par perte d'acide carbonique, n'ont pas abouti au résultat désiré ; le sel de calcium, fortement chauffé avec de l'hydrate de calcium, donne dans le récipient un produit composé presque exclusivement de phénol, et dans lequel, il n'a pas été possible de constater la présence d'une aldéhyde.

Une oxydation ménagée de l'acide orthoaldéhydrométoxybenzoïque (qu'on l'effectue par le permanganate de potassium ou par l'oxyde d'argent, ou par fusion avec un alcali) fournit de l'acide oxytéréphthalique $C^6H^3(OH)_{(3)}(CO^2H)_{(4)}(CO^2H)_{(1)}$.

Cet acide a été transformé, d'après les données de M. Burkhardt, en son dérivé dinitré qui est jaune, facilement soluble dans l'eau et dont les cristaux fondent à 178°. *L'éther diméthyl-lique* de cet acide oxytéréphthalique fond à 94°.

C'est de la constitution de l'acide oxytéréphthalique, constitution connue, que les auteurs ont déduit celle de l'acide orthoaldéhydrométoxybenzoïque $C^6H^3(OH)_{(3)}(COH)_{(4)}(CO^2H)_{(1)}$.

Nous avons vu plus haut que dans la préparation de l'acide orthoaldéhydrométoxybenzoïque, on sépare celui-ci de son eau-mère en le recueillant sur un filtre ; la liqueur renferme un mélange de trois acides : de l'acide métoxybenzoïque inaltéré ; l'acide orthoaldéhydrométoxybenzoïque ci-dessus décrit ; enfin un troisième acide-aldéhyde isomère du précédent et plus facilement soluble dans l'eau. La séparation des deux composés aldéhydiques d'avec l'acide métoxybenzoïque s'effectue par agitation de la liqueur avec du bisulfite de soude. Les deux aldéhydes

acides sont ensuite extraits de leur solution aqueuse par l'éther, et celui-ci, après évaporation, laisse un sirop du sein duquel se déposent des cristaux de l'acide orthoaldéhydométoxybenzoïque ; on finit par obtenir un acide-aldéhyde qui ne contient plus que de petites quantités du dérivé ortho.

Le nouvel acide-aldéhyde qui doit être un dérivé *para* (voir plus bas), est moins stable que son isomère de la série ortho. La liqueur de Fehling l'attaque facilement avec dépôt de sous-oxyde de cuivre, tandis que l'oxydation de l'ortho ne se fait qu'avec lenteur. Le nouvel acide-aldéhyde ne paraît pouvoir cristalliser, ni par évaporation rapide, ni par évaporation lente ; même après plusieurs mois, sa solution aqueuse reste en un sirop liquide ; à la distillation, il se décompose et les produits formés sont également incristallisables.

Une solution de cet acide *para* (ne contenant plus qu'une très faible quantité de dérivé ortho), neutralisée par l'ammoniaque, donne, avec le nitrate d'argent, un précipité facilement soluble dans l'eau chaude, mais qui s'y décompose rapidement.

Le composé correspondant de l'acide *ortho* est beaucoup moins soluble et beaucoup plus stable : cette différence rend possible la recherche d'une petite quantité du dérivé orthoaldéhydométoxybenzoïque dans l'acide-aldéhyde soluble.

Les solubilités relatives des sels de calcium, de baryum, de cuivre, de plomb de chacun de ces deux acides ne sont pas assez différentes pour servir à la séparation complète des deux isomères. L'oxydation opérée par fusion avec la potasse, sur un acide-aldéhyde *para* (contenant encore des petites quantités du dérivé ortho), le transforme dans l'acide oxyorthophthalique déjà obtenu par M. Baeyer au moyen de l'acide amidooorthophthalique (t. 29, p. 267), et dont la constitution a été établie dernièrement d'une façon certaine par M. Schall (*Bull.* t. 32, p. 584).

Cette expérience tend donc à prouver que cet acide aldéhydométoxybenzoïque est un acide *para*-aldéhydométoxybenzoïque.

J. C.

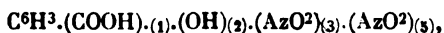
Sur les acides nitrosalicyliques et sur les dinitrophénols ; par MM. H. HÜBNER, S.-M. BABCOCK et H. SCHAUMANN (1).

Les auteurs donnent un résumé d'un travail fait en commun,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1345.

à la suite des recherches de M. Hübner, sur les acides nitrosalicyliques.

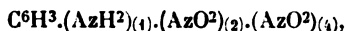
En chauffant à 200°, avec de l'eau, l'acide dinitrosalicylique



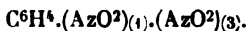
fusible à 173°, M. Babcock a obtenu le *dinitrophénol*, fusible à 114°, dont la formule est



Ce phénol a été transformé, par M. Schaumann, en *dinitraniline*, fusible à 182° :

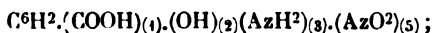


puis en *métadinitrobenzine*, fusible à 89-90° :



Ainsi ont été fixées les relations qui lient entre eux les groupes AzO^2 dans l'acide dimétanitrosalicylique.

M. Babcock a transformé ensuite l'acide dimétanitrosalicylique en un acide bien cristallisé, fusible à 220°, l'acide α -*amidonitrosalicylique* :



par la substitution d'un atome d'hydrogène au groupe amido-gène, cet acide se transforme en acide α -*nitrosalicylique*, fusible à 228°.

On voit par là que, dans l'acide dimétanitrosalicylique, le groupe AzO^2 qui, avec l'oxyhydryle, forme un groupement ortho, est plus facilement remplaçable par de l'hydrogène que l'autre.

Les recherches des auteurs sur les acides nitrosalicyliques α et β ont déterminé les relations qui lient dans ces acides, ainsi que dans l'acide dimétanitrosalicylique, le groupe carboxyle à l'oxyhydryle et aux deux groupes AzO^2 , l'oxyhydryle aux deux groupes AzO^2 , et ces deux groupes AzO^2 entre eux.

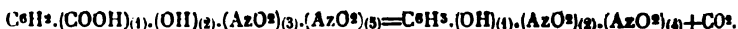
Enfin, les recherches de M. d'Adlerskron ont montré qu'en nitrant l'acide β -nitrosalicylique, on obtient du β -dinitrophénol (fusible à 63-64°), résultat qui semble en contradiction avec celui de M. Babcock qui, par la séparation d'acide carbonique dans l'acide dimétanitrosalicylique, a obtenu de l' α -dinitrophénol (fusible à 114°). On peut expliquer ces faits de la manière suivante

l'acide β -méτανitrosalicylique échange son groupe carboxyle contre un groupe AzO^2 , comme l'exprime l'équation :



Par suite, il faut regarder le β -dinitrophénol comme un diorthonitrophénol, si on considère les relations qui lient les groupes AzO^2 à l'oxydyle.

L'acide dimétanitrosalicylique, au contraire, se scinde simplement à 200° en acide carboniqué et en α -dinitrophénol :



Ces deux réactions montrent bien la constitution des deux dinitrophénols.

A. FB.

Sur les acides iodosalicyliques et sur d'autres dérivés des acides hydroxybenzoïques ; par M. H. HÜBNER (1).

L'acide α -nitrosalicylique $\text{C}^6\text{H}^3.(\text{CO}^2\text{H})_{(1)}.(\text{OH})_{(2)}.(\text{AzO}^2)_{(3)}$, qui fond à 228° , a été transformé par M. F. Mügge en un acide *iodosalicylique* fondant à 196° , dont la formule est $\text{C}^6\text{H}^3.(\text{CO}^2\text{H})_{(1)}.(\text{OH})_{(2)}.(\text{I})_{(3)}$, et qui donne les sels suivants :

$\text{C}^6\text{H}^3.\text{I}.\text{OH}.\text{CO}^2\text{Na} + \text{H}^2\text{O}$, prismes incolores, très solubles.

$(\text{C}^6\text{H}^3.\text{I}.\text{OH}.\text{CO}^2)^2.\text{Mg} + 6\text{H}^2\text{O}$, prismes incolores, très solubles.

$(\text{C}^6\text{H}^3.\text{I}.\text{OH}.\text{CO}^2)^2\text{Ca} + 6\text{H}^2\text{O}$, prismes incolores, très solubles.

$(\text{C}^6\text{H}^3.\text{I}.\text{OH}.\text{CO}^2)^2\text{Ba} + 4\text{H}^2\text{O}$, lamelles incolores, très solubles.

$(\text{C}^6\text{H}^3.\text{I}.\text{OH}.\text{CO}^2)^2\text{Pb}$, précipité blanc, insoluble dans l'eau.

$\text{C}^6\text{H}^3.\text{I}.\text{OH}.\text{CO}^2\text{Ag}$, précipité jaunâtre, insoluble dans l'eau.

Cet acide est transformé facilement en acide méta-iodonitrosalicylique, $\text{C}^6\text{H}^3.(\text{CO}^2\text{H})_{(1)}.(\text{OH})_{(2)}.\text{I}_{(3)}.\text{AzO}^2_{(5)}$, qui fond à 204° , et est probablement de l'acide méτανitrométa-iodosalicylique ; l'auteur étudie les dérivés de cet acide.

L'acide β -méτανitrosalicylique donne lieu à toutes les réactions dont il vient d'être question.

L'acide méτανitrométa-amidobenzoïque peut également donner des acides nouveaux en perdant son groupe amidogène.

Enfin, l'auteur a pu transformer des dérivés de la para-hydroxybenzine en acides para-hydroxybenzoïques substitués.

A. FB.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 42, p. 1347.

Sur l'acide méthylpyrogallique et sur la formation du pittacal;
par M. A.-W. HOFMANN (1).

L'auteur a fait voir (t. 30, p. 463, et 32, p. 80) que les corps désignés sous les noms de cédreret et de pittacal sont des dérivés du diméthylpyrogallol. La formation du second de ces corps a fait connaître des faits nouveaux et intéressants.

L'auteur a envisagé l'acide qui entre dans la constitution du pittacal, c'est-à-dire l'eupittone, comme un acide hexaméthylrosolique $C^{10}H^8(OCH^3)_6O^3$. Cet acide avait été obtenu par l'action de C^2Cl^6 sur le diméthylpyrogallol encore liquide, retiré par distillation fractionnée du goudron de hêtre. Il s'est trouvé que le diméthylpyrogallol cristallisé ne fournit pas de pittacal après sa purification complète. Il était naturel de conclure de là qu'il existe deux diméthylpyrogallols isomériques, l'un liquide et fournissant le pittacal; l'autre cristallisé. La préparation synthétique de cet éther secondaire du pyrogallol montre, en effet, qu'il en existe une modification solide et une modification liquide; mais aucun de ces deux isomères synthétiques ne fournit le pittacal. Il fallait donc supposer que le diméthylpyrogallol du goudron de hêtre est accompagné d'un composé très voisin, comme propriétés, qui prend part à la production de l'eupittone, sans doute l'éther diméthylque d'un acide homopyrogallique ou méthylpyrogallique. L'eupittone, dans ce cas, prendrait naissance en vertu d'une réaction analogue à celle qui produit la rosaniline par l'aniline et la toluidine.

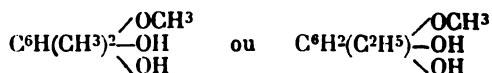
L'auteur a donc repris l'étude des produits du goudron de hêtre susceptibles de s'unir aux alcalis. Après une série de distillations, il a obtenu une huile distillant de 255 à 277° et donnant, par l'action du chlorure de benzoyle, un mélange de dérivés benzoylés cristallisant avec facilité. Ce mélange de cristaux renferme le dérivé benzoylé de l'éther diméthylpyrogallique (fusible à 118°) et celui de l'éther diméthylpropylpyrogallique (91°) et d'autres corps présentant des rapports de solubilité tellement semblables que ce n'est qu'avec difficulté qu'on parvient à les séparer par cristallisations fractionnées. On a pu cependant obtenir un produit à point de fusion fixe, 118° à 119°, qui fournit l'éther suivant, lorsqu'on le saponifie par la potasse alcoolique:

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1371.

Éther diméthyl-méthylpyrogallique

L'huile obtenue dans cette saponification n'est pas un produit unique; elle distille de 260° à 270°. Elle fournit par la distillation fractionnée un produit intermédiaire qui cristallise peu à peu. Les cristaux, débarrassés par pression du liquide qui les imprègne, fondent à 36° et distillent à 265°. Ils présentent la composition ci-dessus, ainsi que le poids moléculaire : densité de vapeur observée = 84,55; densité théorique = 84.

Ces données pourraient, à la vérité, convenir aussi à l'éther monométhylque d'un diméthylpyrogallol ou d'un éthylpyrogallol



Mais la présence d'un seul groupe hydroxylique est démontrée par l'étude du dérivé benzoylé, identique avec celui décrit plus haut et renfermant $\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}_3) \left\{ \begin{array}{l} (\text{OCH}^3)^2 \\ \text{OC}^7\text{H}^5\text{O} \end{array} \right.$

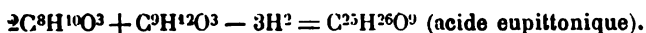
Acide méthylpyrogallique $\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}_3)(\text{OH})^3$. — On l'obtient en chauffant l'éther diméthylque précédent en tubes scellés avec HCl, puis agitant la solution acide avec de l'éther. Purifié par cristallisation dans la benzine, l'acide méthylpyrogallique ressemble beaucoup à l'acide pyrogallique. Il est soluble dans l'eau, fond à 129° et se sublime en petites aiguilles. En contact avec les alcalis, il brunit rapidement.

Oxydation des éthers diméthylques des acides pyrogallique et méthylpyrogallique. — Lorsqu'on chauffe vers 200-220° dans un petit tube la combinaison sodique de ces éthers, avec un léger excès de soude, la masse reste à peu près incolore si l'on agit sur chaque sel *isolément*; mais si l'on opère sur leur *mélange*, il se produit rapidement une coloration bleue, et le produit se dissout alors dans l'eau avec une couleur indigo qui passe au cramoisi par l'addition de HCl concentré.

Pour obtenir ce corps bleu, qui n'est autre que le pittacal, le mieux est de chauffer au bain d'huile, dans un creuset d'argent, un mélange des sels sodiques des deux éthers (2 moléc. d'éther méthylpyrogallique et 1 moléc. de son homologue); on active la transformation en ajoutant de temps en temps quelques gouttes

d'eau au mélange. Néanmoins, le rendement est faible (10 % environ), car il se forme beaucoup de produits secondaires, et une partie des éthers reste inaltérée.

Les expériences ci-dessus paraissent prouver que le pittacal ou son acide, l'acide eupittonique, dérive par oxydation d'un mélange des éthers diméthyliques du pyrogallol et de son homologue, comme la pararosanine dérive d'un mélange d'aniline et de toluidine.



Cette oxydation est due à l'action de l'air et non à la réaction de la soude, ainsi qu'on l'a constaté directement. Elle n'a pas lieu dans des tubes scellés dont on a expulsé l'air, tandis qu'elle se produit à froid lorsqu'on place la solution alcaline concentrée des deux éthers avec de l'oxygène sur la cuve à mercure; l'oxygène disparaît à mesure que la couleur bleue se manifeste.

Sels de l'acide eupittonique. — On obtient le sel de sodium $\text{C}^{25}\text{H}^{24}\text{Na}^2\text{O}^9$ lorsqu'on ajoute de la soude à la solution alcoolique de l'acide; la couleur orange de cette solution devient d'un beau bleu, et le sel se précipite en flocons bleus, d'abord amorphes, mais qui, après vingt-quatre heures, se convertissent en amas de petits prismes à reflets verts. Ce sel est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le sel de potassium ressemble au sel de sodium, mais sa tendance à cristalliser est moins prononcée. Il en est de même du sel d'ammonium qui, en outre, offre peu de stabilité. Sa solution perd de l'ammoniaque lorsqu'on la fait bouillir, et, par le refroidissement, l'acide eupittonique se dépose en beaux cristaux.

Le sel de baryum se dépose en belles aiguilles lorsqu'on introduit l'acide eupittonique dans une solution ammoniacale de chlorure de baryum. On obtient de même les sels de strontium, de calcium, de cuivre, de cobalt, de nickel. Ces trois derniers forment des aiguilles d'un bleu foncé, peu solubles dans l'eau. Le sel de plomb s'obtient en aiguilles rougeâtres; le sel de zinc est un précipité confusément cristallin.

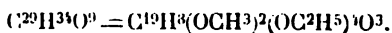
Le virage de l'orange au bleu sous l'influence des alcalis fait de l'acide eupittonique un réactif extrêmement sensible de ces derniers. Une bande de papier imprégnée de cet acide devient

violette par l'action d'une solution d'ammoniaque au 1/50000, solution qui est sans effet sur le tournesol ou sur le curcuma.

Lorsqu'on fait chauffer quelques heures à 100° une solution d'acide eupittonique dans l'anhydride acétique, cette solution n'est plus bleuie par l'ammoniaque, mais se transforme en une masse cristalline jaunâtre. Ce produit, lavé à l'eau, cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes qui ne fondent pas sans se décomposer. Il est accompagné d'un autre corps, amorphe, plus soluble dans l'alcool et qui en rend la purification difficile. Ce corps amorphe est presque le seul produit qui se forme lorsqu'on pousse l'action de l'anhydride acétique jusqu'à l'ébullition de ce dernier. Les alcalis en solution aqueuse sont sans action sur le corps cristallisé, qui y est insoluble; mais en solution alcoolique, ils le décomposent lentement à froid, rapidement à l'ébullition, en produisant la couleur bleue du pittacal. Ce composé renferme $C^{25}H^{26}(O)^9.O(C^2H^3O)^2$; il paraît constituer une espèce de combinaison moléculaire, analogue à celle que donne l'acide rosolique.

L'auteur a déjà signalé l'action de l'ammoniaque sur l'acide eupittonique (t. 32, p. 82). La triamine résultant de la réaction, en quantité presque théorique, se dissout dans les acides avec une couleur bleu pur. Cette matière colorante ne teint facilement la laine qu'après la sulfuration de cette dernière; on teint sur solution chlorhydrique neutralisée par l'acétate de sodium. Le coton doit être mordancé au tannin. Quant à la soie, on la teint dans un bain tannique. Les nuances sont pures et solides.

Oxydation d'un mélange d'éther diéthylpyrogallique et d'éther diméthyl-méthylpyrogallique. — La matière bleue se produit comme avec les éthers méthyliques, et même plus facilement. Pour l'isoler, on reprend la masse par l'eau, on agite la solution avec l'éther, qui dissout la matière colorante en même temps que les éthers non attaqués. La solution éthérée, additionnée d'ammoniaque alcoolique, laisse précipiter le sel d'ammonium de l'acide formé et se décolore. On lave le précipité avec de l'alcool ammoniacal, puis on le fait bouillir avec de l'eau; il perd alors toute son ammoniaque, et l'acide libre se dépose en petits prismes rouge brique. Cette substance n'a pas été analysée, mais elle constitue évidemment le composé:



Elle ne se distingue guère du composé méthylé que par sa solu-

bilité dans l'éther et par son peu de tendance à cristalliser dans l'alcool.

Traité par l'ammoniaque alcoolique à 150°, ce produit se comporte comme l'acide eupitonique en donnant une triamine. La couleur bleue fait place à une couleur brun clair, mais la solution ne laisse pas déposer de cristaux. Cette base se précipite en flocons gris, confusément cristallins, lorsqu'on ajoute de l'eau à sa solution alcoolique. Elle bleuit rapidement à l'air et se dissout dans l'acide acétique avec une belle couleur bleue. Les acides minéraux concentrés la dissolvent avec une couleur brune (sels triacides), qui devient d'un beau bleu (sel monacide) lorsqu'on l'étend d'eau. La composition de cette substance, qui n'a pas été analysée, est évidemment $C^{10}H^{11}(OCH^3)_2(OC^2H^5)_2Az^3.H^2O$.

ED. W.

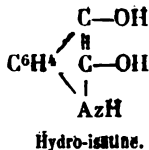
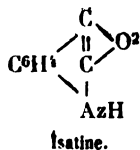
Recherches sur le groupe de l'indigo ; par M. AD. BAEYER (1).

I. ISATINE.

Hydro-isatine. — La solution jaune-rouge de l'isatine, dans l'acide acétique ou dans l'alcool additionné d'acide acétique ou d'un peu de HCl, est décolorée à froid par la poudre de zinc ; mais la liqueur filtrée se colore de nouveau à l'air. Il en est de même de l'acétylisatine en solution acétique. Mais si l'on fait bouillir l'isatine, dissoute dans l'eau additionnée de HCl avec de la poudre de zinc, la décoloration produite est permanente ; le produit formé est le dioxindol, en quantité théorique. On l'enlève facilement en agitant la solution avec l'éther.

Le dioxindol n'est donc pas le premier produit de réduction de l'isatine ; néanmoins, il est douteux que sa formation soit précédée de celle de l'hydro-isatine.

Si l'on admet la formule de l'isatine proposée par l'auteur, la transformation de l'isatine en hydro-isatine est analogue à celle de la quinone en hydroquinone :



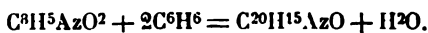
(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 12, p. 1300.

Celle du dioxindol, qui renferme le groupe $\text{CH}(\text{OH})$, résulte de la rupture de la double liaison des deux atomes de carbone et de la liaison des deux atomes d'oxygène.

Indophénine. — Lorsqu'on chauffe l'isatine avec du phénol et HCl concentré, sa couleur disparaît et l'eau sépare alors du mélange une substance blanche, qui se comporte comme un phénol complexe. Le cyanure rouge colore la solution alcaline de cette substance en violet et cette couleur présente le spectre d'absorption de la phthaléine du phénol.

L'isatine s'unit aussi aux hydrocarbures (benzine, naphthaline, etc.), mais seulement en présence de SO^4H^2 concentré. La combinaison avec la benzine se distingue par une couleur bleu foncé que ne détermine pas l'union avec les autres carbures; aussi cette couleur peut-elle servir à caractériser soit l'isatine, soit la benzine.

Pour obtenir cette matière bleue, on dissout l'isatine dans trois fois son poids d'acide sulfurique concentré et l'on agite cette solution avec la benzine. On verse alors le tout dans l'eau, on filtre et on lave successivement le précipité avec de la soude faible, de l'eau, de l'acide acétique, de l'alcool et de l'éther. Séchée à 120° , cette substance, que l'auteur nomme *indophénine*, a pour composition $\text{C}^{20}\text{H}^{15}\text{AzO}$. Sa formation est représentée par l'équation :



L'indophénine est une poudre bleue prenant, comme l'indigo, un éclat bronzé lorsqu'on la broie. Elle est insoluble dans l'eau et dans les hydrocarbures, très peu soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; un peu soluble dans l'acide acétique cristallisable, avec une couleur bleu foncé. Elle se dissout aisément dans SO^4H^2 concentré, qui ne l'altère pas à 100° ; l'eau et l'alcool la précipitent de cette solution en flocons bleus.

Le phénol dissout l'indophénine et l'abandonne, par l'addition d'alcool, en petites aiguilles. L'acide azotique la dissout à froid et la décompose à chaud. Chauffée, l'indophénine charbonne sans se sublimer. Les agents réducteurs décolorent l'indophénine, qui est régénérée au contact de l'air; on n'a pas observé de réduction plus avancée.

Bromindophénine. — L'isatine et la bromobenzine, en présence de SO^4H^2 , ne donnent pas lieu à une coloration bleue; mais la bromisatine et la benzine produisent un corps qui possède les

caractères de l'indophénine et qui constitue la bromindophénine $C^{10}H^{14}AzOBr$.

Nitro-isatine $C^8H^4(AzO^2)AzO^2$. — On obtient facilement ce dérivé, qui n'a pas encore été décrit, en ajoutant une quantité calculée de salpêtre à l'isatine dissoute dans dix fois son poids de SO^4H^2 concentré et froid. Après quelque temps, on verse le mélange sur de la glace : la nitro-isatine se précipite en grains cristallins. Purifiée par cristallisation dans l'alcool, elle se présente en petites aiguilles groupées en rosettes, fusibles à 226-230°, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool. La potasse la dissout avec une couleur orangée ; la solution abandonne le sel potassique par le repos. L'étain et HCl donnent naissance à un sel cristallisable incolore.

II. OXINDOL ET INDOL.

Nitroxindol $C^8H^6(AzO^2)AzO$. — On l'obtient par le procédé qui fournit la nitrissatine. Elle cristallise dans l'eau en aiguilles jaunes ou en cristaux grenus. Elle commence à se décomposer à 175° en donnant un sublimé incolore. Elle est assez soluble dans l'alcool chaud et dans les dissolvants analogues. Elle se dissout dans les alcalis avec une couleur jaune-rouge.

Rétinindol. — Le chlorure de chloroxindol, réduit par HH , produit une substance que son apparence résineuse a fait désigner par l'auteur sous le nom de rétinindol. La composition de ce produit oscille entre les formules C^8H^8AzO et C^8H^9AzO .

Acétylindol $C^8H^6Az.C^2H^3O$. — Ce produit a été préparé pour établir l'existence d'un groupe AzH dans l'indol. Celui-ci a été chauffé vers 200° avec de l'anhydride acétique. L'addition de benzine au produit de la réaction en sépare le dérivé acétylé sous forme cristalline. L'acétylindol cristallise dans l'eau en longues aiguilles incolores, fusibles à 182-183°, et sublimables en pyramides quadrangulaires tronquées. Les eaux-mères benziniques abandonnent d'autres cristaux, fusibles vers 146°.

Picrate d'indol. — Ce sel, déjà décrit (t. 20, p. 522), renferme une molécule d'indol pour une molécule d'acide picrique.

III. DÉRIVÉS DE SUBSTITUTION DE L'INDIGO.

On obtient facilement, par voie de synthèse, ces dérivés, qui n'ont pas encore pu être obtenus directement.

Chlorure de bromisatine $C^{16}H^3AzOBrCl$. — Ce composé, qui sert à préparer l'indigo dibromé, s'obtient en faisant bouillir la bromisatine avec une quantité calculée de PCl^5 et deux fois son poids de benzine, jusqu'à dissolution complète. On fait essorer sur une plaque de porcelaine dégourdie la masse cristalline déposée par le refroidissement et on la lave avec de la ligroïne. Ce corps cristallise en aiguilles brunes, brillantes, solubles dans la benzine bouillante, l'alcool, l'éther.

Dibromindigo $C^{16}H^2Br^2Az^2O^2$. — On fait bouillir la bromisatine avec PCl^5 et 8 à 10 fois son poids de $POCl^3$; après le refroidissement, on verse la liqueur dans une solution à 5-10 %, d'acide iodhydrique dans l'acide acétique cristallisable, puis on y ajoute une solution aqueuse d'acide sulfureux. L'indigo bromé se précipite en flocons bleus.

Ce corps est à peu près insoluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le chloroforme. Il est soluble dans SO^4H^2 froid avec une couleur verte, qui devient d'un bleu pur lorsqu'on chauffe (formation d'acide sulfoné). On l'obtient cristallisé en petites aiguilles noires par l'oxydation à l'air d'une cuve préparée avec la poudre de zinc et l'acide acétique, ou bien en ajoutant un peu d'alcool à sa solution dans le phénol chaud.

L'indigo bromé produit des vapeurs pourpres et se sublime en partie.

En même temps que le bromindigo, il se produit une petite quantité d'indigopurpurine bromée, qui cristallise dans l'alcool éthéré en aiguilles foncées.

Nitro-indigo $C^{16}H^3(AzO^2)Az^2O^2$. — On opère à peu près comme pour l'indigo bromé, en partant de la nitro-isatine. Il forme une poudre rouge-cerise foncé, à peu près insoluble dans l'alcool, l'acide acétique, etc., soluble dans la nitrobenzine bouillante et dans le phénol, et s'en déposant, par le refroidissement, en cristaux microscopiques. Le spectre d'absorption de ces solutions offre une bande large dans le jaune, nettement limitée vers le rouge et se fondant du côté du vert, comme cela a lieu pour le spectre de l'indigo. La solution sulfurique froide est violette et présente deux raies confuses dans le jaune et dans le rouge.

L'indigo nitré détone faiblement par la chaleur. Il ne donne point de nitro-indigo blanc par les agents réducteurs, mais de l'amido-indigo.

Amido-indigo $C^{16}H^8(AzH^2)^2Az^2O^2$. — On ajoute, peu à peu, de poudre de zinc à l'indigo nitré, délayé dans l'acide acétique. On obtient ainsi une solution incolore, qui se colore en bleu foncé au contact de l'air. L'indigo amidé bleu, ainsi produit par l'oxydation de l'indigo amidé blanc, se précipite en flocons bleus lorsqu'on neutralise la solution par la soude. Comme il entraîne de l'oxyde de zinc, on le redissout dans l'acide chlorhydrique étendu et on le précipite par l'acétate de soude.

L'amido-indigo se présente en flocons d'un bleu foncé, d'un reflet presque noir après dessiccation. Il est presque insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme ; soluble dans l'acide acétique cristallisable avec une belle couleur bleue. Ses solutions aqueuses offrent une large bande d'absorption dans le jaune, s'étendant limitée vers le rouge et se fondant du côté du vert. Les acides minéraux étendus dissolvent l'amido-indigo avec une couleur bleue. L'acide chlorhydrique concentré donne dans ces solutions un précipité bleu noir qui se dissout lorsqu'on étend au.

Cette solution est colorée en rouge pourpre par l'azotite de sodium.

L'amido-indigo, en contact avec l'eau, paraît s'oxyder à l'air : il devient d'un gris bleu et insoluble dans les acides, tandis que l'eau se colore en brun.

Il résulte des expériences qui précèdent que les propriétés de l'indigo sont à peine modifiées par une substitution dans le noyau indolique. Il paraît probable que la condensation des deux molécules d'isatine, pour produire l'indigo, a lieu à la place qu'occupe le chlore dans le chlorure d'isatine ; mais les faits acquis ne suffisent pas encore pour donner une idée précise de cette synthèse de l'indigo qui, par suite, puisse établir la formule de ce composé. L'auteur combat, en terminant, les conclusions qu'ont tirées L. Baumann et Tiemann (t. 33, p. 325) de leurs recherches sur l'indoxyle, ainsi que l'analogie qu'ils ont établie entre l'indigo et le sédrinet.

ED. W.

Action du pyrosulfate de potassium sur l'indigo blanc ;

* par M. Ad. BAEYER (1).

D'après M. Baumann, l'indican de l'urine appartient à la classe des phénolsulfates, et renferme un indol hydroxylé, tandis que

1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1600.

l'indican du règne végétal, suivant l'opinion généralement admise et qui n'a pas été contredite par M. Baumann, contient de l'indigo blanc. La grande analogie qu'offrent les deux indicans est difficile à concilier avec une différence si profonde de constitution; l'auteur a entrepris des expériences pour éclaircir ce point, et il a reconnu qu'il existe une combinaison de l'indigo blanc qui possède les caractères généraux de l'indoxylsulfate de potassium.

Pour obtenir cette combinaison, on chauffe à 60°, en tubes scellés, 1 partie d'indigo, 1 partie de sulfate ferreux (ou un autre réducteur de l'indigo), 2 parties de potasse, 2 parties d'eau et 3 à 4 parties de pyrosulfate de potassium. Après 12 heures, on étend d'eau et on laisse la liqueur filtrée exposée à l'air jusqu'à l'oxydation complète de l'indigo blanc qu'elle tient en dissolution. La solution séparée de l'indigo bleu est incolore et peut être évaporée sans altération. L'addition de HCl à cette solution produit un précipité foncé qui ne bleuit que très peu le chloroforme. Mais si l'on ajoute préalablement du chlorure ferrique à la solution alcaline, le précipité produit est d'un bleu foncé, entièrement soluble dans le chloroforme. Ce caractère appartient, d'après M. Baumann, à l'indican de l'urine; la seule différence est que ce dernier est décomposé plus lentement et répand en même temps une odeur fécale; l'auteur ne pense pas qu'il faille attacher une grande importance à cette différence.

Les analyses de l'indican de MM. Baumann et Brieger s'accordent mieux avec la composition d'un dérivé de l'indigo blanc qu'avec celle d'un dérivé de l'indoxyle, c'est-à-dire avec $C^{16}H^{10}Az^2(OSO^2OK)^2$ qu'avec $C^8H^6Az(OSO^2OK)$.

Ils ont trouvé notamment 2,35 % d'hydrogène, tandis que leur formule en exige un peu plus, soit 2,39; le dérivé sulfurique de l'indigo blanc en exige 2,0. Trouvé en outre C = 37,8 %; K = 15,7 et SO⁴ = 37,9; formule de Baumann C = 38,2; K = 15,5; SO⁴ = 38,2; formule de Baeyer C = 38,4; K = 15,6; SO⁴ = 38,4.

On peut donc se demander si l'indoxylsulfate de potassium existe réellement et n'est pas plutôt l'indigo-sulfate blanc de potassium.

Sur les dérivés de l'isatine ; par M. W. SUIDA (1).

Acétyle-dioxindol $C^{10}H^8AzO^3$. — On l'obtient facilement en haussant à 140° le dioxindol avec la quantité voulue d'anhydride cétyque. La bouillie cristalline obtenue par le refroidissement est privée de l'excès d'anhydride acétique par évaporation avec de l'alcool, puis le résidu est dissous dans l'eau (avec adjonction de noir animal). L'acétyle-dioxindol cristallise par l'évaporation lente de sa solution aqueuse, en prismes courts et incolores, solubles dans l'alcool, dans l'éther et dans la benzine, insolubles dans la ligroïne. Il fond à 127° . Il donne la réaction du dioxindol lui-même avec PCl^5 .

Lorsqu'on dissout ce composé dans l'eau de baryte froide, qu'on précipite ensuite la baryte par SO^4H^2 et qu'on agite avec l'éther, on obtient par l'évaporation de ce dernier une masse épaisse, qui ne tarde pas à cristalliser et qui constitue l'*acide acétylhydrindique*, le produit de réduction de l'acide acétylisatique.

Acétoxindol $C^{10}H^9AzO^2$. — Le dérivé acétylé de l'oxindol s'obtient comme celui du dioxindol. Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles incolores, fusibles à 126° , peu solubles dans l'eau froide et dans la ligroïne, plus solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. La soude et l'acide chlorhydrique le saponifient à chaud. Lorsqu'on le dissout dans la soude étendue et froide, qu'on neutralise ensuite par l'acide sulfurique, on obtient par la concentration un dépôt de flocons gris qu'on peut enlever par l'éther. La solution éthérée laisse par l'évaporation une masse cristalline incolore, fusible à 142° en brunissant. Quoique les analyses n'aient pas fourni des résultats s'accordant nettement avec la composition de l'acide acétylortho-amidophénylacétique $C^{10}H^{11}AzO^3$, l'auteur pense que c'est ce composé qui a pris naissance, car outre qu'il présente un caractère acide, il donne très facilement, déjà lorsqu'on le fait bouillir avec CO^3Ba , la quantité théorique d'oxindol.

ED. W.

Réaction de l'acide phénylglyoxylique ; par M. L. CLAISEN (2).

Le produit bleu (indophénine) qui se forme lorsqu'on traite

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 42, p. 1326.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 42, p. 1506.

l'isatine par la benzine et l'acide sulfurique (*Bull.*, t. 34, p. 292) résulte d'une réaction telle qu'en présentent l'acide phénylglyoxylique et ses dérivés (t. 30, p. 159). Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique concentré à une solution d'acide phénylglyoxylique dans la benzine, il se forme au bout de peu de temps une coloration d'abord rouge, puis bleu-violet. Lorsqu'on étend d'eau, la matière colorante reste dissoute dans la couche de benzine, avec une couleur cramoisie. L'amide phénylglyoxylique, l'éther, le dérivé nitré se comportent d'une manière analogue; il en est de même du cyanure de benzoyle lui-même. ED. W.

Sur l'acide méta-isatique (ou métamidophénylglyoxylique);
par MM. L. CLAISEN et C.-M. THOMPSON (1).

La synthèse de l'isatine par le cyanure orthonitrobenzoïque (t. 33, p. 322) a conduit les auteurs à étendre les mêmes recherches à la série *méta*. Cette extension présentait un intérêt particulier, car, au lieu d'obtenir un anhydride isatique (méta-isatine), le produit final devait être un ortho-acide acétonique amidé (acide méta-isatique):



Le chlorure de métanitrobenzoyle, obtenu par l'action de PCl_5 sur l'acide métanitrobenzoïque, est une masse cristalline blanche, fusible à 33-34° et distillant à 183-184°, sous une pression de 50 à 55 millimètres. Il cristallise par voie de fusion en pyramides d'apparence orthorhombique, à éclat adamantin; quelquefois en prismes déliés.

Le cyanure $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO})_m.\text{CO.CAz}$ se prépare comme le cyanure de la série ortho. Le mieux est de distiller le chlorure précédent sur du cyanure d'argent, en diminuant la pression. C'est un liquide épais, d'un jaune clair, ne se concrétant pas à - 17° et distillant à 230-231°,5 sous une pression de 142 à 147 millimètres. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. La potasse concentrée le dissout en le décomposant en cyanure et nitrobenzoate.

Par un contact prolongé avec HCl très concentré, ce cyanure

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 42, p. 1942.

se convertit en une masse cristalline compacte, mélange de *amide acétonique* $C^6H^4(AzO^2)_m.CO.COAzH^2$ et d'acide nitrobenzique. Pour séparer ces deux produits, on dissout la masse dans une potasse faible et on sature la solution par CO_2 , qui précipite l'amide. Celle-ci cristallise dans l'eau bouillante en prismes aplatis blancs ou jaunâtres, fusibles à $151-152^\circ$, très peu solubles dans l'eau froide, assez peu solubles dans l'alcool, la benzine, le chloroforme. Elle est facilement dissoute par les alcalis, même très étendus, et précipitée de nouveau par les acides minéraux, y compris l'acide carbonique.

Pour préparer l'*acide méthanitrophénylglyoxylique* correspondant $C^6H^4(AzO^2)_m.CO.COOH$, on chauffe l'amide, dissoute dans un alcali étendu, au bain-marie, jusqu'à disparition de toute odeur ammoniacale ; on sature ensuite par HCl et on agite avec l'éther. La solution éthérée abandonnée, par l'évaporation, l'acide sous la forme d'un résidu sirupeux qui se prend à la longue en une masse cristalline.

Les propriétés de cet acide sont semblables à celles de l'acide phénylglyoxylique. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther ; il se ramollit vers 65° et fond $77-78^\circ$. Chauffé avec SO_4H^2 et la benzine, il donne la coloration cramoisie, puis violette, qui caractérise l'acide phénylglyoxylique. Il se distingue par une saveur beaucoup plus amère (1).

Le sel de potassium cristallise dans l'alcool bouillant en petits prismes aplatis. Le sel de baryum cristallise dans l'eau bouillante en prismes groupés en mamelons. Il renferme $(C^6H^4AzO^2)_5Ba + H^2O$ et perd son eau à 100° ou sur l'acide sulfurique. Le sel d'argent $C^6H^4AzO^2Ag$ est un précipité cailléboté blanc ; il est soluble dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement en petits mamelons blancs.

Le chlorure ferrique donne un précipité jaune-rouge dans la solution du sel de potassium ; le nitrate mercurieux et l'acétate

(1) Voici quelques faits observés par M. Shadwell, servant à compléter l'histoire de l'*acide ortho-nitrophénylglyoxylique*. Il se sépare par l'addition de HCl à sa solution alcaline sous la forme d'une huile qui ne tarde pas à cristalliser. Il est extrêmement soluble dans l'eau chaude, d'où il se dépose par le refroidissement et après long repos en prismes capillaires très brillants. Il renferme de l'eau de cristallisation et fond à $46-47^\circ$; l'acide déshydraté ne fond qu'à $122-123^\circ$.

(Note des auteurs.)

de plomb des précipités blancs ; ces précipités sont solubles dans l'eau bouillante.

L'*ether* $C^6H^4AzO^5.C^2H^5$ s'obtient en saturant de gaz HCl la solution alcoolique froide du cyanure, abandonnant la solution à elle-même, puis reprenant par l'eau alcaline le produit cristallin de la réaction. En agitant la solution avec l'éther, on dissout le nitrophénylglyoxylate d'éthyle, tandis que l'amide, formée en même temps, reste dissoute.

Pour obtenir l'*acide métamidophénylglyoxylique*



on réduit l'acide nitré par le sulfate ferreux en procédant comme pour la transformation de l'acide orthonitré en isatine. Cet acide est soluble dans l'eau bouillante et s'en sépare par le refroidissement en prismes ou en aiguilles incolores et brillants. Il est insoluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme. Chauffé dans un tube capillaire, il jaunit vers 160°, se colore de plus en plus et commence à fondre à 270-280° en se décomposant. C'est un acide fort. Son *sel de baryum* est assez soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante. Le *sel d'argent* $C^6H^4AzO^3Ag$ est un précipité d'abord caillébotté qui se convertit après peu de temps en une poudre cristalline.

Le *chlorhydrate* $C^6H^4(AzH^2)CO.COOH, HCl$ est soluble dans l'eau et cristallise en prismes aplatis concentriques. Le *chloroplatinate* est en mamelons cristallins d'un jaune-brun.

Cet acide donne, avec la benzine et l'acide sulfurique, les colorations qui caractérisent les dérivés phénylglyoxyliques.

ED. W.

Aktion de l'acide oxalique sur le carbazol ;

par M. W. SUIDA (1).

Lorsqu'on fond du carbazol (5 à 10 grammes) avec 10 à 12 fois son poids d'acide oxalique, la masse se colore en bleu, quand l'eau de cristallisation de l'acide s'est volatilisée. Cette coloration est due à un composé de la formule $C^{13}H^9AzO$, que M. Suida

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1403.

considère comme l'anhydride de l'acide orthoamido-phényl-benzoïque.

Pour isoler cette substance de la masse fondue, on épuise celle-ci successivement par l'eau chaude et par la benzine, puis on reprend le résidu par l'alcool bouillant, on filtre et on chasse l'alcool. On obtient ainsi une masse cristalline bleu-violacé, insoluble dans l'eau, dans la benzine et dans l'essence de pétrole, soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable. Elle se dissout dans les alcalis; sa solution alcaline est incolore. Les acides précipitent la substance bleue inaltérée de cette solution.

Pour préparer la combinaison potassique, on dissout l'anhydride dans la potasse alcoolique, on ajoute de l'eau et on lave le précipité jaune avec de l'alcool à 50 %. Séché, il correspond à la formule $C^{13}H^{10}AzKO^2$.

L'acide sulfurique dissout l'anhydride; l'eau ne le sépare plus de cette solution. L'acide nitrique le colore en brun, puis le dissout et donne un liquide rouge. L'acide azoteux produit un précipité vert dans la solution acétique de l'anhydride. Lorsqu'on le dissout dans l'acide azotique de 1,45 de densité, et qu'on étend la solution d'eau, on obtient un précipité formé de dérivés di- et tétra-nitrés de l'acide. Le premier $C^{13}H^9(AzO^2)^2AzO^2$ est une poudre amorphe jaune qui reste insoluble lorsqu'on épuise le mélange par l'alcool ou par l'acide acétique cristallisable. Ces dissolvants enlèvent le dérivé tétranitré $C^{13}H^7(AzO^2)^4AzO^2$ au mélange.

Chauffé avec l'anhydride acétique, l'anhydride fournit un dérivé acétylé $C^{13}H^8(C^2H^3O)AzO$, qui reste sous la forme d'une poudre grise, lorsqu'on épuise le produit de la réaction par l'alcool bouillant ou par l'acide acétique cristallisable.

Lorsqu'on verse du brome dans une solution acétique de l'anhydride, il se sépare une poudre bleue dont la composition correspond approximativement à la formule d'un dérivé tri-bromé $C^{13}H^6Br^3AzO$ ou $C^{13}H^8Br^3AzO^2$.
M. W.

Études sur les acides nitronaphtoïques ;
par M. A.-G. EKSTRAND (1).

La marche à suivre dans la nitrification et dans la purification des produits formés est identique pour les deux acides naphtoi-

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 42, p. 1393

ques α et β . La voici en quelques mots : l'acide naphthoïque en solution acétique concentrée est traité par de l'acide azotique fumant. On chauffe au bain-marie pendant une heure environ pour soutenir la réaction ; par le repos, la liqueur se prend presque en masse ; on sépare l'eau-mère par expression et on fait cristalliser le produit solide dans l'alcool. L'addition d'une grande quantité d'eau à la liqueur résultant de l'expression donne lieu à la formation d'un précipité gélatineux qu'on fait aussi cristalliser dans l'alcool.

Il est aisé de se rendre compte que les deux produits ainsi obtenus sont constitués par des mélanges d'acides nitronaphtoïques isomériques ; leur différence de solubilité dans l'alcool permet leur séparation ; néanmoins celle-ci n'est jamais complète, même après des cristallisations répétées ; il en résulte que leurs points de fusion ne sont pas absolument fixes.

Acide mononitro- α -naphtoïque 1. $C^{10}H^6.AzO^2.CO^2H$. — Il est renfermé tant dans la première masse cristalline séparée par expression que dans les eaux-mères ; on l'isole, comme nous l'avons indiqué ci-dessus, en profitant de sa grande solubilité dans l'alcool : il s'en dépose en prismes incolores, durs, fondant à 195° .

Le sel de calcium se présente en aiguilles ou en prismes solubles dans 17 parties d'eau à la température ordinaire.

L'éther éthylique s'obtient en chauffant, entre 110° et 120° , en tubes scellés et pendant plusieurs heures, du nitronaphtoate d'argent avec un excès d'iodure d'éthyle : on reprend le contenu des tubes par l'alcool ; le composé éthéré se sépare du sein de celui-ci en gros cristaux durs, très facilement solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fond vers 63° .

Acide mononitro- α -naphtoïque 2. — Il s'obtient pur en soumettant à des cristallisations répétées la première masse solide séparée par expression. Il est en fines aiguilles, molles, réunies en faisceaux, facilement solubles dans l'éther, dans l'acide acétique, dans la benzine ; il l'est dans l'alcool, surtout à chaud ; une solution alcoolique chaude et concentrée se prend presque en masse par le refroidissement ; cet acide se dissout aussi quelque peu dans l'eau chaude ; il fond à 233° .

Le sel de calcium cristallise en prismes durs, solubles dans 160 parties d'eau.

L'éther éthylique cristallise par refroidissement d'une solution

alcoolique chaude en aiguilles incolores, fines, chevelues, dont le point de fusion est situé vers 92°.

Acide mononitro-β-naphtoïque 1. — On traite par l'éther les portions du produit nitré brut qui sont facilement solubles dans l'alcool et on fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool le résidu laissé par évaporation de l'éther. Cet acide est légèrement jaunâtre; il se dissout facilement dans l'alcool, surtout à chaud, et par le refroidissement s'en sépare en flocons, formés de petites aiguilles; l'éther, la benzine, l'acide acétique le dissolvent encore très facilement. Il fond à 220°.

Le sel de calcium forme de petites aiguilles qui demandent 338 parties d'eau pour se dissoudre à la température ordinaire, mais qui sont beaucoup plus solubles à l'ébullition.

L'éther éthylique cristallise dans l'alcool en petites aiguilles parfaitement incolores; leur point de fusion est situé vers 82°.

Acide mononitro-β-naphtoïque 2. — Il existe dans les produits nitrés à l'état de mélange avec le précédent : mélange que des cristallisations répétées ne parviennent pas à résoudre en ses composants. On est obligé de prendre un chemin détourné : on fait macérer la matière avec de l'éther, on transforme le résidu en sel de chaux, et l'on fait cristalliser celui-ci; sa décomposition par l'acide chlorhydrique met enfin en liberté une petite quantité de l'acide mononitro-β-naphtoïque 2. Il fond vers 280°; il est peu soluble dans l'alcool même à chaud et dans l'acide acétique, et se présente en petites aiguilles groupées.

Le sel de calcium cristallise en petits feuillets, solubles dans 930 parties d'eau froide, peu solubles aussi dans l'eau chaude.

L'éther éthylique forme de jolies aiguilles, longues et soyeuses, fréquemment groupées en forme d'étoiles.

Les sels de potassium ou de sodium de tous les acides ci-dessus décrits se dissolvent facilement dans l'eau; cette solution précipite le nitrate d'argent en jaune.

Les acides amidés ainsi que les acides oxynaphtoïques auraient probablement un certain intérêt, mais le défaut de matière a empêché d'en entreprendre l'étude.

L'auteur ne possède encore aucune donnée sur la constitution intérieure de ces acides.

J. C.

Sur la synthèse de la phényl-naphtaline ; par M. WATSON SMITH (1).

L'auteur a opéré la synthèse de ce corps en distillant, à travers un tube chauffé au rouge et rempli de pierre ponce, de la naphtaline et de la benzine bromée. La réaction s'est manifestée par un fort dégagement d'acide bromhydrique ; dans le tube il y avait un dépôt de charbon à peine appréciable. Les produits de la distillation rectifiés consistaient en benzine monobromée non altérée, en naphtaline, en diphényle, en isodinaphtyle et en un hydrocarbure nouveau bouillant plus bas que le dinaphtyle.

Cet hydrocarbure, qui est la *phényl-naphtaline*, $C^{10}H^7.C^6H^5$, est soluble dans l'alcool chaud ; il s'en dépose par le refroidissement sous la forme de lamelles microscopiques, qui, sublimées, sont transparentes et douées d'une belle fluorescence bleue. Elles sont fusibles à 101-102° et possèdent une agréable odeur d'oranges.

L'auteur a essayé de préparer la phényl-naphtaline en distillant dans les mêmes conditions de la naphtaline bromée et de la benzine, mais les résultats n'ont pas répondu à son attente.

H. G.

Synthèse de la phényl-naphtaline ; par M. WATSON SMITH (2).

L'auteur a modifié le procédé indiqué dans la note précédente ; il emploie un excès de naphtaline et répète l'opération jusqu'à ce qu'il ne reste plus trace de benzine monobromée. Il a pris la densité de vapeur de la phényl-naphtaline par le procédé de M. V. Meyer et a trouvé des nombres conformes à la densité théorique. Ensuite il a déterminé avec le plus grand soin le point de fusion du nouvel hydrocarbure. D'après ses nombreuses mesures, la phényl-naphtaline fond à 95-96°, et non à 101-102°. On sait qu'il peut exister deux phényl-naphtalines isomériques, α et β . L'auteur regarde le composé obtenu par lui comme la β -phényl-naphtaline. Il s'occupe de préparer l'autre modification.

W. G.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1396.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2049.

**Sur la constitution de l'anthrarufine et de l'oxyanthrarufine ;
par MM. C. LIEBERMANN et J. DEHNST (1).**

Les auteurs abrègent beaucoup la préparation de l'anthrarufine et de la chrysazine (voir t. 33, p. 335) en oxydant les acides anthracène-disulfureux correspondants et en fondant ensuite les acides anthraquinone-disulfureux avec la potasse. Cette oxydation a lieu très facilement en faisant bouillir les sels de sodium avec l'acide nitrique ordinaire. Les anthraquinone-sulfites de sodium produits, peu solubles dans l'acide nitrique, se déposent par le refroidissement. On les purifie par cristallisation dans l'eau après les avoir séchés à 120°.

Les auteurs désignent par χ et ρ les acides anthraquinone-sulfureux correspondant à la chrysazine et à l'anthrarufine, pour les distinguer des acides α et β correspondant aux acides anthraflavique et isoanthraflavique de MM. Schunk et Römer (t. 37, p. 79).

Le sel de sodium χ , $C^{14}H^6O^2(SO^3Na)^2 + 4H^2O$ est en prismes jaune de soufre, peu solubles.

Le sel ρ , $C^{14}H^6O^2(SO^3Na)^2 + 5H^2O$ cristallise en lamelles jaunâtres, facilement solubles.

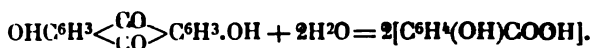
Fondus avec la potasse, ces sels fournissent d'abord la chrysazine et l'anthrarufine; puis, à une température beaucoup plus élevée, leurs oxydérivés. Pour obtenir ces derniers en quantité notable, il faut atteindre rapidement la température nécessaire.

Les deux trioxyanthraquinones dérivées de la chrysazine et de l'anthrarufine, c'est-à-dire l'*oxychrysazine* et l'*oxyanthrarufine*, sont identiques. Elles cristallisent dans l'alcool en petites aiguilles rougeâtres et se subliment en aiguilles rouges. Le dérivé triacétylé $C^{14}H^5O^2(OC^2H^3O)^3$ est en aiguilles jaunes.

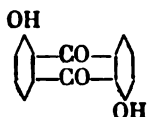
Lorsqu'on prolonge l'action de la potasse en fusion sur les anthraquinone-sulfites χ et ρ , on donne naissance à des acides oxybenzoïques. Dans les deux cas, ces acides sont l'acide salicylique et l'acide métoxybenzoïque, en quantités à peu près égales. Il ne se produit pas d'acide dioxybenzoïque, circonstance qui prouve que le dédoublement en acides oxybenzoïques porte

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 42, p. 1287 et 1597.

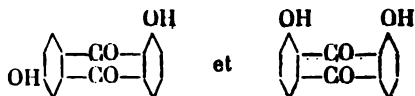
sur la chrysazine et l'anthrurufine avant leur transformation en oxydérivés. Ce dédoublement est exprimé par l'équation :



La production simultanée des acides salicylique et métoxybenzoïque ne s'explique qu'en admettant pour les groupes OH dans l'anthrurufine les positions représentées par la formule :



Pour la chrysazine, il reste le choix entre les deux formules :

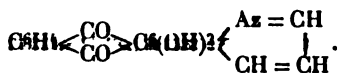


L'acide anthraquinone-monosulfureux ne se dédouble d'une manière analogue qu'après sa transformation en alizarine. Les produits de dédoublement sont l'acide benzoïque et l'acide protocatéchique ; il ne se forme pas d'acide salicylique, mais seulement de petites quantités d'acide paroxybenzoïque. ED. W.

Sur la constitution du bleu d'alizarine ; par M. C. GRAEBE (1).

L'analyse des sels et éthers du bleu d'alizarine confirme la formule $\text{C}^{17}\text{H}^9\text{AzO}^4$ assignée par l'auteur à cette matière colorante. De l'ensemble des caractères de ces dérivés, il ressort d'une manière non douteuse que le bleu d'alizarine renferme deux hydroxyles, comme l'alizarine elle-même, ainsi que deux atomes d'oxygène acétonique. L'oxygène perdu par la nitalizarine dans sa conversion en bleu provient évidemment du groupe AzO^2 . Il reste à déterminer quelles sont les attaches des groupes carbonés de la glycérine au reste de la nitalizarine. Pensant que la préparation du bleu d'alizarine repose sur une production de quinoline, l'auteur représente ce bleu par la formule :

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 40, p. 1416.



Ce qui tend à prouver que les trois groupes CH sont reliés au même noyau benzique, c'est la facilité avec laquelle le bleu d'alizarine fournit de l'acide phtalique par l'oxydation. La nitralizarine de Rosenstiehl et de Caro, qui donne naissance au bleu, présente le même caractère, mais non la nitalizarine de M. Perkin, qui est convertie en purpurine. Si donc on assigne aux groupes OH dans le noyau benzique substitué les positions 1 et 2, le groupe AzO^2 occupera dans la 1^{re} nitalizarine la position 3, puisque la purpurine offre les positions 1, 2 et 3. xp. w.

**Sur les colorations développées dans l'action des chlorures
d'antimoine et de bismuth sur quelques composés organiques ;
par M. WATSON SMITH (1).**

Voici d'abord la manière d'opérer : on projette une parcelle de la substance dans le chlorure métallique préalablement fondu : la coloration se développe tout de suite.

ACTION DU TRICHLORURE D'ANTIMOINE.

Naphtaline. — Quand elle est impure, elle donne une brillante coloration carmin; mais quand elle est pure, le mélange reste incolore, et, par le refroidissement, il se dépose de petites tables orthorhombiques brillantes.

Anthracène : coloration jaune verdâtre.

Phénanthrène : coloration d'un vert faible.

Diphényle : pas de coloration.

Stilbène : coloration orange qui se développe lorsqu'on chauffe vers 80°; quand la température s'élève, la couleur disparaît.

Triphénylméthane : rien.

Chrysène : couleur jaune d'or,

Pyrène : coloration verte, faible.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1420.

ACTION DU CHLORURE DE BISMUTH.

Les deux réactions suivantes sont assez caractéristiques au dire de l'auteur.

Anthracène : coloration d'un pourpre foncé.

Phénanthrène : couleur brune.

ACTION DU TRICHLORURE D'ANTIMOINE SUR LES ALCALOÏDES.

Conicine, nicotine, apomorphine, papavérine, strychnine, quinine, cinchonine, atropine : aucune coloration.

Morphine, codéine : faible coloration verdâtre, si l'alcaloïde est en quantités sensibles.

Narcotine : lorsqu'on chauffe le chlorure d'antimoine fondu jusqu'à ce qu'il commence à dégager des vapeurs, on observe une coloration vert sombre, presque noire.

Thébaïne : vers 80°, coloration rouge de sang, qui disparaît pour faire place à une coloration brun olivâtre, lorsque la température atteint le point d'ébullition du trichlorure.

Narcéine : stries jaune de soufre.

Brucine : coloration rouge sombre.

Vératrine : coloration rouge-brique.

Aconitine : couleur bronze.

Santonine : si l'on chauffe jusqu'au point d'ébullition du chlorure, on observe une coloration très caractéristique d'un vert-olive bleuâtre.

L'auteur se propose de continuer ses recherches. J. C.

Synthèse de la quinoline; par M. Ad. BAEYER (1).

Les synthèses des bases pyridiques réalisées jusqu'à ce jour ne suffisent pas pour en établir la constitution; ou bien ces bases ne s'obtiennent qu'en très faible quantité, ou bien les réactions qui leur donnent naissance sont sujettes à plusieurs interprétations. La synthèse de la quinoline, réalisée par l'auteur, est plus concluante.

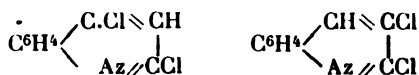
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1320.

Formation de la dichloroquinoline par l'hydrocarbostyrol. — L'hydrocarbostyrol C^9H^9AzO , préparé suivant les indications de M. Buchanan et Glaser (t. 12, p. 78), est chauffé vers 140° , avec sept fois son poids de PCl^5 et quelques gouttes d'oxychlorure de phosphore. Quand l'effervescence produite par la réaction est calmée, on verse la masse semi-fluide dans l'eau, et on distille dans un courant de vapeur d'eau. Il passe une huile qui se concrète dans le récipient. Ce produit (25 à 30 % de l'hydrocarbostyrol employé), fond à $70-80^\circ$: (ce point de fusion s'élève à $104-105^\circ$, après cristallisation dans l'alcool). Il présente la composition de la dichloroquinoline $C^9H^7Cl^2Az$. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, peu soluble dans la ligroïne, à peu près, insoluble dans l'eau et dans les alcalis. C'est une base faible, donnant un iodhydrate peu soluble, mais pas de chloroplatinate. Son odeur rappelle celle de la quinoline.

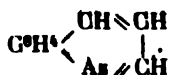
Outre ce produit, il se forme encore une substance à point de fusion élevé, qui reste après la distillation avec la vapeur d'eau et qui se précipite lorsqu'on ajoute de la soude au résidu. Cette substance n'a pas été étudiée.

Réduction de la dichloroquinoline. — Lorsqu'on traite la dichloroquinoline, en solution alcoolique, par l'amalgame de sodium, on la transforme en un corps amorphe, incolore, qui fournit par l'oxydation une base huileuse ayant l'odeur de la quinoline; mais par ce procédé, une grande partie du produit se résinifie. Voici la marche qu'il convient de suivre : on chauffe la dichloroquinoline avec 25 fois son poids d'acide acétique saturé d'acide iodhydrique; on enlève ensuite l'iode libre par l'acide sulfureux; on sature par la soude et on distille dans un courant de vapeur. Il distille une huile jaunâtre qu'on fait bouillir avec un mélange chromique, puis l'on distille de nouveau dans la vapeur d'eau. La quinoline produite est enlevée au liquide distillé par l'éther, puis transformée en chloroplatinate. Ce sel a pour composition $(C^9H^7Az HCl)^2PtCl^4 + H^2O$; il perd son eau à 110° .

La production de la dichloroquinoline présente trois phases : formation d'un chlorure d'imide, substitution d'un atome d'hydrogène dans la chaîne latérale par le chlore; élimination de H^2 ; ce qui conduit pour la dichloroquinoline à l'une des deux formules :



et pour la quinaldine :



ED. W.

Sur la fusion de la rhamnétine avec la potasse ;
par M. St. SMORAWSKI (1).

D'après MM. Schutzenberger et Bertèche (t. 8, p. 149) cette fusion produit de la phloroglucine $\text{C}^6\text{H}_6\text{O}^3$ et un acide analogue à l'acide quercétique de Hlasiwetz. L'auteur a étudié de plus près cette réaction, et a reconnu que l'acide précipitable par l'acétate de plomb est l'acide protocatéchique $\text{C}^7\text{H}^6\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$. Il est toujours accompagné d'un acide présentant avec les alcalis la coloration rouge intense de l'acide quercétique. L'autre produit, resté en dissolution, après la précipitation par l'acétate de plomb, est bien la phloroglucine.

Comme la phloroglucine se produit aussi, d'après Barth, lorsqu'on fond le phénol ou la résorcine avec la soude, ce composé pourrait ne pas être un produit immédiat du dédoublement de la rhamnétine; l'auteur a donc cherché à effectuer ce dédoublement par une autre voie. A cet effet, il a traité une solution alcaline faible de rhamnétine par l'amalgame de sodium à chaud, puis la solution chaude a été sursaturée par HCl et agitée avec l'éther. Il a été facile d'isoler du résidu de la solution étherée les deux produits ci-dessus, la phloroglucine et l'acide protocatéchique.

ED. W.

Sur la distillation sèche de l'hématoxyline; par M. RICHARD MEYER (2).

Lors de ses recherches sur la galléine (phtaléine du pyrogallol), Baeyer a indiqué l'analogie entre ce corps et les matières colorantes des bois de campêche et des bois rouges du Brésil.

En effet la brésiline fournit, par distillation sèche, de la résorcine, ainsi que l'a démontré M. E. Kopp. La formule de la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 42, p. 1596.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 42, p. 1392.

brésiline $C^{16}H^{14}O^6$ pourrait suggérer l'idée que ce corps fût un succinide ou un isosuccinide de la résorcine.

L'hématoxyline $C^{16}H^{14}O^6$ fournit de l'acide pyrogallique par la fusion avec la potasse. Cette formule ne correspond pas à celle d'un succinide ou d'un isosuccinide de ce phénol, qui serait $C^{16}H^{14}O^7$. M. Meyer a pensé que cette matière pourrait être un dérivé de l'acide pyrogallique et de la résorcine. La distillation sèche de l'hématoxyline lui a fourni un produit dans lequel il a constaté la présence simultanée de la résorcine et du pyrogallol au moyen des réactions de leurs phtaléides, fluorescéine et gal-léine.

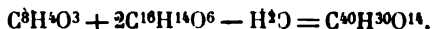
L'existence des dérivés hexa-acétylé de l'hématoxyline et tétra-acétylé de la brésiline est contraire à l'hypothèse qui en ferait des succinides ou isosuccinides de ces phénols. La composition de ces dérivés acétylés n'ayant été déterminée que par l'analyse, M. Meyer se propose d'appliquer la méthode de Schiff à la détermination des groupes acétyle pour élucider la constitution de la brésiline et de l'hématoxyline.

M. W.

Sur la phthaléine de l'hématoxyline ; par M. E.-A. LETTS (1).

On sait que l'hématoxyline présente un caractère phénolique ; ainsi, elle forme des sels cristallisables. Les sels alcalins sont peu solubles dans l'alcool ; le sel de baryum, peu soluble dans l'eau. L'analyse de ces sels ne peut pas conduire à l'établissement d'une formule, parce qu'ils sont toujours souillés de produits d'oxydation.

Pour montrer le caractère phénolique de l'hématoxyline, l'auteur en a préparé la phthaléine. A cet effet, il a chauffé 2 molécules d'hématoxyline avec 1 molécule d'anhydride phtalique, à 150-170°. La masse brune produite a été dissoute dans l'alcool et précipitée par l'eau. On a obtenu ainsi des flocons bruns qui ont été analysés après dessiccation à 110°. Cette phthaléine a pour composition $C^{40}H^{30}O^{14}$; elle est formée d'après l'équation :



Elle est incristallisable dans l'alcool qui l'abandonne sous la forme d'une masse gommeuse.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1061.

Elle se dissout dans les alcalis avec une couleur pourpre très différente de celle que produit l'hématoxyline. ED. W.

Sur quelques dérivés de la santonine; par MM. S. CANNIZZARO et G. CARNELUTTI (1).

Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps la santonine $C^{15}H^{10}O^3$ avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, elle fixe H^2 et se convertit en un acide énergique que les auteurs nomment *acide santoneux*, parce qu'il contient 1 atome d'oxygène de moins que l'acide santonique. Cet acide cristallise en longues aiguilles brillantes, fusibles à 178-179°. Ses sels alcalins sont solubles et cristallisables. La solution froide du sel de baryum en abandonne une partie sous forme cristalline quand on la chauffe.

Le *santonite de méthyle* fond à 82°; l'*éther éthylique*, à 117°. Lorsqu'on chauffe la solution éthérée de ce dernier avec du sodium, il se sépare une combinaison sodique cristalline, décomposable par l'eau en régénérant le santonite d'éthyle. Cette combinaison donne un dérivé éthylié par l'action de l'iodure d'éthyle. Saponifié par la potasse, ce dérivé fournit l'*acide éthylsantoneux*, cristallisable en longues aiguilles déliées, qui fondent à 118°. Il est probable, d'après l'existence de ce composé, que l'acide santoneux renferme un hydroxyle alcoolique.

Lorsqu'on chauffe l'acide santoneux dans un bain de plomb, il fond, puis perd de l'eau et se prend après refroidissement en une résine amorphe, qui est sans doute un anhydride. Celui-ci est insoluble dans l'éther et dans l'alcool. La potasse alcoolique ne le dissout que lentement à chaud. La solution donne par l'addition d'acide chlorhydrique un précipité qui cristallise en lamelles fusibles à 155°, et qui constitue un *acide isosantoneux*, dont l'éther éthylique fond à 125° et résiste à l'action du sodium.

Lorsqu'on chauffe l'acide santoneux ou son isomère avec de la baryte, dans du plomb fondu, il se dégage un gaz combustible. Le résidu jaunâtre, repris par l'eau et traité par CO^2 , fournit du carbonate de baryum et un phénol qu'on peut enlever par l'alcool. Sa solution alcoolique l'abandonne, par l'addition d'eau, en lamelles légères, fusibles à 135°, et sublimables déjà vers 100°. Ce phénol

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1574.

est soluble dans les alcalis, et précipitable par CO_2 . Traité par le méthylate de sodium et l'iodure de méthyle, il donne un dérivé méthylé fusible à 68° ; le dérivé éthylé est liquide.

Le dérivé acétylé du phénol cristallise en lamelles blanches, fusibles à 78° .

Le phénol a pour composition $\text{C}^{12}\text{H}^{11}.\text{OH}$, et son dérivé méthylé, $\text{C}^{12}\text{H}^{11}.\text{OCH}_3$. Il dérive de l'acide santoneux d'après l'équation :



ED. W.

Recherches sur l'acide abiétique; par M. O. EMMERLING (1).

Selon l'auteur, le meilleur procédé pour préparer l'acide abiétique consiste à traiter la colophane par l'alcool à 70 centièmes. Au bout de 2 jours, on décante le liquide, et on lave 2 ou 3 fois le résidu avec de l'alcool faible. On le dissout ensuite à chaud dans la plus petite quantité possible d'acide acétique cristallisable. L'acide cristallise sous la forme de croûtes dures; on reprend par l'alcool chaud, on étend d'eau et on agite. En quelques minutes, la solution se remplit de paillettes cristallines.

L'acide ainsi préparé fond à 139° . Sa composition est exprimée par la formule brute $\text{C}^{44}\text{H}^{64}\text{O}^5$.

L'auteur a cherché à préparer une combinaison acétique pour savoir si une partie de l'oxygène est contenue à l'état d'hydroxyle dans l'acide abiétique, mais ses essais sont demeurés infructueux.

En faisant agir le brome sur l'acide abiétique en solution dans le sulfure de carbone, l'auteur a obtenu le composé $\text{C}^{44}\text{H}^{62}\text{Br}^3\text{O}^5$. Ce composé se présente sous la forme d'une poudre rouge, fondant à 134° .

La distillation de l'acide abiétique sur le chlorure de zinc a fourni un liquide qui s'est combiné avec l'acide iodhydrique en dégageant une quantité de chaleur considérable. Ce liquide a été purifié par des lavages à l'eau et à la soude. Il bouillait entre 165 et 172° , en subissant un commencement de décomposition. L'analyse a montré que l'on avait affaire à un iodure d'heptyle $\text{C}^7\text{H}^{15}\text{I}$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1441.

L'acide iodhydrique agissant à 145° enlève les éléments de l'eau à l'acide abiétique, et le transforme en colophane; l'acide chlorhydrique agit de la même manière. La colophane est donc l'anhydride abiétique, et a pour formule :



La potasse fondante n'attaque pas l'acide abiétique. L'action des oxydants sur cet acide est très intéressante.

Suivant Schreder, l'acide nitrique transforme la colophane en acides isophthalique, trimellique et térébique.

D'après l'auteur, le permanganate de potassium donne, non pas des acides aromatiques, mais des acides gras tels que les acides acétique et formique. Il se forme en outre de l'acide carbonique.

L'acide chromique donne de grandes quantités d'acide acétique, et une petite quantité d'acide trimellique.

L'auteur n'a pas trouvé traces d'acides isophthalique et térébique.

W. G.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur le mode d'introduction du nitre dans la fabrication de l'acide sulfurique; par M. G. LUNGE (1).

L'auteur établit que le meilleur mode d'introduction des produits nitrés consiste à faire décomposer le nitre par les gaz chauds des fours à pyrites, comme cela se pratique en Angleterre et dans beaucoup d'usines du continent.

L'introduction de l'acide nitrique liquide est moins avantageuse, cependant on peut l'employer en le faisant arriver directement dans la tour de Glower, l'absence de toute perte de nitre dans cet appareil étant établie.

CH. G.

(1) *Chemical News*, t. 39, p. 149.

Sur les pertes de nitre dans les fabriques d'acide sulfurique ;
par M. FERDINAND MÜNSTER (1).

L'auteur a entrepris de nouvelles expériences pour expliquer la totalité des pertes de nitre. Il divise celles-ci en pertes mécaniques et en pertes chimiques.

La première classe comprend :

L'anhydride nitreux entraîné dans les carneaux de sortie, 10,5 % du nitre consommé ;

L'anhydride nitreux dissous et entraîné dans l'acide sulfurique, 10 % ;

Enfin les pertes provenant des fuites, 5 %.

Les pertes chimiques sont plus difficiles à apprécier : elles peuvent se produire dans les chambres, le Glover et le Gay-Lussac.

L'auteur, admettant les calculs de M. Davis, pose égale à 20 % la quantité de nitre perdue dans les chambres. Reste 55 % à expliquer. Or, l'auteur n'admet pas les pertes de M. Davis dans le Gay-Lussac :

1° Parce que la réduction par l'acide arsénieux ne se fait pas toujours à la température de 115 à 120° centigrades, que l'on n'obtient jamais dans le Gay-Lussac ;

2° Si cette réaction se faisait, même en quantité infinitésimale, il ne s'en suivrait pas que le bioxyde d'azote fût perdu, car il y a 8 à 10 % d'oxygène qui le convertiraient en oxydes supérieurs, lesquels seraient comptés dans les pertes mécaniques ;

3° L'explication que M. Davis donne de la réduction de l'acide arsénieux est inexacte.

En résumé, l'auteur pense que les 55 % de perte qui restent inexpliqués sont dus, non au Gay-Lussac, mais au Glover.

M. Hurter se trouve donc en opposition avec M. Lunge, qui n'admet aucune perte dans le Glover.

CH. G.

Sur les pertes de nitre dans les fabriques d'acide sulfurique ;
par M. G. LUNGE (2).

L'auteur fait les observations suivantes, à propos du tableau

(1) *Chemical News*, t. 39, p. 170.

(2) *Chemical News*, t. 39, p. 193.

que M. Hurter a donné des pertes de nitre (Voir la note précédente).

Il s'efforce d'établir qu'il ne se produit aucune perte dans la tour de Glover, et il donne pour cela les raisons suivantes :

1° Depuis l'installation de cet appareil, la perte de nitre, toutes choses égales d'ailleurs, n'a pas augmenté. Dans quelques usines, elle a même baissé de 2 à 1,3 de nitre pour 100 de pyrites;

2° M. Hurter n'estime les pertes de nitre dans le Glover que par différence : il a donc toujours une surcharge.

On peut admettre que les pertes mécaniques sont égales à 25 % du nitre consommé, ou une partie de nitre pour 100 parties de soufre.

M. Hurter est dans l'erreur en objectant que le bioxyde d'azote et l'oxygène ne peuvent se trouver en présence l'un de l'autre sans réagir. On constate que ce fait se produit, et que les gaz, qui étaient incolores à la sortie des chambres, prennent une teinte rouge au sommet de la cheminée.

L'auteur croit que M. Hurter se trompe en supposant que la perte chimique dans les chambres n'excède pas 20 %. M. Hurter ne donne, en effet, aucune preuve de cette assertion et se base simplement sur les résultats de M. Davis.

En résumé, dans les fabriques marchant sans Glover, la perte de nitre ne devrait être que le quart de la perte que M. Hurter prend pour base (4 parties de nitre). Il faudrait seulement ajouter à cela le nitre qui se perd dans l'acide. Enfin l'auteur attribue à l'action des chambres, seule, une perte de nitre de 75 %.

CH. G.

Sur les pertes de nitre dans les fabriques d'acide sulfurique ;
par M. G. DAVIS (1).

L'auteur rappelle qu'il a admis la perte des composés nitrés dans le Gay-Lussac, en se basant sur ces faits : qu'il se forme de l'acide arsénique dans cette tour, et qu'on a recueilli à l'extrémité des chambres du bioxyde d'azote.

M. Hurter a objecté que AzO ne pouvait exister dans les

(1) *Chemical News*, t. 39, p. 204.

tuyaux en même temps qu'un excès d'oxygène; cependant plusieurs chimistes ont constaté le fait.

L'auteur, sans chercher à donner une nouvelle explication des pertes de nitre, fait connaître les faits suivants :

1° L'acide sortant d'une tour de Glover contenait 0,02 % de composés nitrés et marquait 68° Baumé. On supprima en partie la communication du Glover avec les fours à pyrite, et on fit arriver directement dans les chambres la majeure partie des gaz des fours. De cette manière, on ne produisit aucune concentration dans la tour de Glover, et l'acide fut parfaitement dénitré;

2° En produisant les vapeurs nitreuses dans des pots placés entre les fours à pyrites et le Glover, on constate que la consommation du nitre (4,2 parties de nitre) n'augmente sensiblement que lorsqu'on place les pots au rouge blanc dans les fours à pyrites même;

3° Lorsque, dans les dernières chambres, on remplace l'acide dilué par de l'acide concentré, on obtient une plus grande perte de nitre;

4° Enfin, l'auteur donne une série d'analyses de gaz à l'entrée et à la sortie du Gay-Lussac montrant que la presque totalité des produits nitrés est absorbée.

CH. G.

**Sur les pertes de nitre dans les fabriques d'acide sulfurique ;
par M. F. HURTER (1).**

L'auteur, en réponse à la dernière note de M. Lunge (Voir p. 315) fait observer qu'on n'est point d'accord sur l'explication de 75 % des pertes de nitre. M. Lunge attribue aux chambres la totalité de ces pertes, tandis que l'auteur les répartit entre les chambres et le Glover. M. Lunge admettant qu'une partie du nitre peut être détruite par l'acide arsénieux, l'auteur a cherché à oxyder l'acide arsénieux au moyen d'acide nitreux en présence d'acide sulfurique concentré.

En faisant agir les corps pendant quelques heures, à 110°, on n'obtient aucun gaz nitré.

En répétant ces expériences dans différentes conditions, l'auteur n'a obtenu qu'un résultat négatif.

(1) *Chemical News*, t. 38, p. 215.

L'oxydation de l'acide arsénieux ne peut donc être une cause de perte.

On ne peut donc attribuer ces pertes qu'au Glover et aux chambres.

Or, M. Lunge prouve que la perte s'effectue uniquement dans les chambres, en citant l'usine Scheurer-Kestner, où il n'y a aucune tour de Glover et où l'on consomme 4,7 parties de nitre pour 100 parties de soufre. Il faut évidemment charger le dénitrateur de cette usine d'une certaine perte.

Il semble que dans le Glover, dans lequel les gaz sont chauds et où il y a une grande quantité de vapeur d'eau, les conditions de réduction soient plus énergiques que celles des chambres.

CH. G.

Sur les pertes de nitre dans les fabriques d'acide sulfurique ;
par M. G. DAVIS (1).

L'auteur examine comparativement les théories de Lunge et de Hurter, l'un attribuant 75 % de perte aux chambres, l'autre 20 %.

Une usine marchant avec cinq chambres fait 100 tonnes de vitriol par semaine et consomme trois tonnes de nitrate de soude dans le même temps ; elle n'a pas de tours.

Après avoir travaillé quelques années de cette manière, on érige une colonne dénitrate et deux colonnes absorbantes ; la consommation de nitre tombe à 0,8 tonne par semaine.

Calculons maintenant la répartition du nitre consommé avant l'érection des tours.

M. Hurter mettant 20 % dans les chambres, on aura ... 0,6

M. Lunge mettant 75 %, on aura 2,2

Or, la quantité de nitre que l'on consommera dans les chambres après l'érection des tours ne devra pas sensiblement changer.

L'hypothèse de M. Lunge ne peut donc être admise, puisque la perte totale est 0,8 et qu'il attribuerait 2,2 aux chambres.

Appliquons maintenant le nombre de M. Hurter.

Décomposé dans les chambres 20 % des trois tours 0,6

Pertes mécaniques 25 % des 0,8 0,2

0,8

On voit que, même avec ce système, on ne peut attribuer aucune

(1) *Chemical News*, t. 39, p. 216.

perte au Glover ni au Gay-Lussac ; il faudrait donc encore retrancher sur la perte attribuée aux chambres. CH. G.

Sur les pertes de nitre dans les fabriques d'acide sulfurique ;
par M. E. JACKSON (1).

L'auteur attribue aux pertes mécaniques 57,5 % du nitre consommé, dans lesquels 42,5 pour les gaz des sorties.

A la suite des travaux de M. Davis, l'auteur a recherché l'état des gaz nitrés dans les sorties.

Dans la presque totalité des cas, les gaz étaient à l'état de Az^2O^3 et Az^2O^4 , et dans le reste à l'état de AzO et Az^2O^3 .

M. Davis a attribué la présence de AzO dans les sorties à l'action réductrice de l'acide arsénieux, action exercée dans le Gay-Lussac ; mais l'auteur admet que l'acide sulfureux peut réduire lui-même les composés nitrés, et que cette réaction peut se faire dans la colonne absorbante. CH. G.

Sur les pertes de nitre dans les fabriques d'acide sulfurique ;
par M. James MACTEAR (2).

Le nitre se perd soit dans l'atmosphère, soit dans l'acide des chambres.

Ces deux pertes dosables donnent pourtant, quand on les additionne, un total inférieur à la perte totale de nitre.

Par exemple, sur 4^t,258 de pyrites employées, on a :

Perdu dans l'acide.....	0,228
» les sorties.....	0,783
Perte inexpliquée.....	3,247
	4,258

L'auteur publie une série d'une trentaine de ces analyses, et on voit, en résumé, que la perte inexpliquée n'a jamais été au-dessous de 50 % du nitre consommé, elle a atteint dans quelques cas 90 %.

L'auteur examine ensuite la consommation du nitre dans une usine introduisant le nitre en pots dans les fours.

(1) *Chemical News*, t. 39, p. 227.

(2) *Chemical News*, t. 39, p. 233.

La consommation étant de 9 parties de nitre pour une de soufre, la combustion en pots produisit une perte de 5¹,44 (60 %).

Les gaz (40 %) furent ensuite entraînés dans les chambres, et 92 % des gaz restants furent absorbés dans le Gay-Lussac.

En substituant aux grands pots de petits pots, et plaçant ces derniers sur la pyrite au rouge blanc, on obtient une consommation de 11,6 parties de nitre sur lesquelles 5,2 (48 %) ont disparu.

98,8 % du gaz restant furent absorbés dans le Gay-Lussac.

Le fait d'une plus grande consommation de composés nitrés dans le cas du remplacement des grands pots par de petits pots tient moins à une plus grande réduction qu'à un entraînement rapide des produits nitrés qui neutralise une partie de leur action.

Quant à la perte totale, on voit que :

Sur les 9 % de nitre consommé, 5,44 sont perdus directement.

Et 3,56 % entrent seulement dans la tour.

Sur ces 3,56, 0,178 se perdent dans la cheminée, mais 3,30 doivent se perdre dans les chambres et dans le Glowér; la plus grande perte doit se faire dans les chambres. CH. G.

Sur les pertes de nitre dans les fabriques d'acide sulfurique ;
par M. Ferdinand HURTER (1).

L'auteur fait remarquer que, dans sa précédente note, (p. 318), M. Davis fait une erreur en appliquant indifféremment 20 % de perte à une chambre travaillant avec un Gay-Lussac et à une chambre travaillant sans cet appareil.

La perte, qui est de 20 % dans le cas où la chambre possède des tours de dénitrification, ne devient que de 5 à 10 % dans le cas contraire.

C'est ainsi que la répartition devient dans le cas de M. Davis :

Nitre consommé.....	0 ¹ ,8
20 % décomposé dans les chambres (ou 5,3 % dans le cas de 3 tonnes	0 ¹ ,16
Pertes mécaniques 25 %	0 ¹ ,20
Perte expliquée	0 ¹ ,36
» inexpliquée.....	0 ¹ ,44

C'est dans ces 0¹,44 qu'on doit faire rentrer les pertes occasionnées par le Glowér. CH. G.

(1) *Chemical News*, t. 39, p. 237.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**Extrait des procès-verbaux des séances de la section de chimie
du VI^e congrès des naturalistes et des médecins russes; cor-
respondance de M. A. KRAKAU.**

Séance du $\frac{21 \text{ décembre } 1879.}{2 \text{ janvier } 1880.}$

M. Menchutkine fait connaître les principaux résultats obtenus par M. KLIMENKO dans l'étude détaillée des différents isomères de l'acide lactique.

L'extrait de viande (de Liebig) ne contient point d'acide éthylénolactique, mais seulement de l'acide paralactique. Le sel de zinc de ce dernier acide, ainsi que celui de l'acide lactique de fermentation, peut être obtenu à volonté à l'état cristallin ou à l'état amorphe suivant les conditions où le sel prend naissance. L'acide paralactique (et ses dérivés) présente les mêmes propriétés que l'acide lactique de fermentation (et ses dérivés) : la différence ne se manifeste que dans le pouvoir rotatoire.

En ajoutant peu à peu un excès de Ag^2O à la solution aqueuse chaude de l'acide 6-iodopropionique et en chauffant le mélange pendant quelques minutes, on obtient, non pas l'acide hydracrylique de M. Wislicenus (qui ne se forme que lorsqu'il n'y a pas excès d'oxyde d'argent) mais un acide cristallin qui fond à 68.69° et dont la composition peut être exprimée par la formule $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^2$. L'auteur présume que c'est probablement un polymère de l'acide acrylique. Ce même acide prend également naissance dans l'action du brome à froid sur l'acide éthylénolactique (hydracrylique de M. Wislicenus).

L'auteur se propose d'étendre ses recherches à l'action du brome à chaud et à celle de PCl^3 sur l'acide éthylénolactique et

sur les dérivés de l'acide $C^3H^4O^2$: il communiquera ultérieurement à la Société les résultats obtenus.

M. GUSTAVSON fait l'exposé de ses travaux relatifs au déplacement du chlore par le brome dans les chlorures de carbone. Les corps CCl^4 , C^2Cl^4 et C^2Cl^6 se transforment aisément en CBr^4 , C^2Br^4 et C^2Br^6 lorsqu'on les chauffe avec du bromure d'aluminium pendant un laps de temps peu considérable. Pour obtenir le bromure C^2Br^6 , il n'est point nécessaire de recourir au bromure d'aluminium : il suffit de faire agir des fragments d'aluminium sur la solution de C^2Cl^4 ou de C^2Cl^6 dans le brome.

M. GUSTAVSON expose en outre une théorie des réactions qui s'opèrent sous l'influence des chlorure et bromure d'aluminium. Il fait précéder cet exposé d'une communication relative à quelques réactions nouvelles du chlorure et du bromure d'aluminium.

1. Un grand nombre d'éthers composés se combinent avec la chlorure ou avec le bromure d'aluminium. L'auteur a étudié plus particulièrement la combinaison du benzoate d'éthyle avec le chlorure d'aluminium $C^6H^5.COOC^2H^5.AlCl^3$, composé dont la formation est accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable. C'est un corps cristallin que l'eau décompose avec dégagement de benzoate d'éthyle. La benzine le dissout avec facilité sans lui enlever de traces de chlorure d'aluminium; le brome n'exerce aucune action sensible sur cette dissolution.

2. Le bromure d'aluminium agit sur les bromures saturés en dégageant HBr et, dans certains cas, un hydrocarbure saturé gazeux. Il se forme en même temps des combinaisons correspondant à la formule générale $Al^3Cl^6.C^mH^m$, dans laquelle C^mH^m représente un hydrocarbure non saturé. L'auteur a spécialement étudié l'action de C^2H^5Br sur Al^3Br^6 . La réaction commence vers $70-75^\circ$: il y a dégagement de HBr et formation d'un composé qui paraît avoir pour formule $Al^3Br^6.C^8H^{16}$.

3. La réaction en question a lieu en vertu de l'aptitude du bromure d'aluminium à contracter des combinaisons avec les hydrocarbures non saturés. L'auteur a obtenu les combinaisons du bromure d'aluminium avec l'amylène, le térébenthène, etc.

4. Pour les combinaisons saturées, on observe également des réactions analogues à celle du brome sur la benzine, en présence de petites quantités de Al^3Br^6 , réactions qui présentent par conséquent un caractère pour ainsi dire catalytique. Telles sont les

réactions du brome et de petites quantités de Al^2Br^6 : a) sur le bromure d'isobutyle; b) sur le chlorure d'éthylidène; c) sur les hydrocarbures saturés du pétrole.

Dans ces divers cas, les produits formés dérivent des combinaisons primitives par substitution du brome.

Ces réactions s'expliquent d'une part par les faits énoncés aux paragraphes 2 et 3, et d'autre part par l'aptitude du brome à déplacer le bromure d'aluminium de ses combinaisons avec les corps non saturés, de telle sorte que le bromure d'aluminium mis en liberté peut agir sur de nouvelles quantités du composé primitif. C'est ainsi qu'avec le chlorure d'éthylidène, on a obtenu les combinaisons suivantes : $\text{C}^2\text{H}^3\text{BrCl}^2$, $\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}^2\text{Cl}$ et $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^3\text{Cl}$.

Les réactions provoquées par la présence du chlorure ou du bromure d'aluminium peuvent donc en général être rapportées à deux types : dans les premières, la quantité des produits formés est proportionnelle à la quantité du chlorure ou du bromure d'aluminium entrée en réaction; dans les secondes, qui présentent un caractère pour ainsi dire catalytique, il suffit d'une faible quantité de chlorure ou de bromure d'aluminium pour transformer des quantités indéfinies du composé primitif en produits nouveaux. Quant à l'explication de toutes ces réactions, elle procède toujours du même point de départ, à savoir l'aptitude du chlorure et du bromure d'aluminium à contracter des combinaisons moléculaires avec une foule de corps, tels que, par exemple, les hydrocarbures non saturés. Et si dans certains cas, la réaction présente un caractère pour ainsi dire catalytique, il faut en chercher la cause dans la stabilité relative des combinaisons du chlorure et du bromure d'aluminium. En effet, si le corps primitif employé en excès possède la propriété d'enlever le bromure et le chlorure d'aluminium aux combinaisons qui ont pris naissance, la réaction continuera; dans le cas contraire, elle s'arrêtera dès que la totalité du chlorure ou du bromure d'aluminium sera entrée en réaction.

M. SABANÉEFF fait observer que, d'après ses propres recherches et d'après les résultats obtenus par d'autres chimistes, les différences entre les points d'ébullition des dérivés halogénés analogues, qui correspondent à l'hydrure d'éthyle et à l'éthylène, sont à peu près constantes et ne varient qu'avec la nature de l'élément halogène (indépendamment de sa quantité). Pour les chlorures, cette différence est d'environ 30° , pour les bromures de 23° et pour les iodures de 16° . Voici quelques exemples :

	Points d'ébullition.	Différences.
C^2H^5Cl , chlorure d'éthyle.....	12°	} 29-30°
C^2H^3Cl , chlorure de vinyle.....	-17° à -18°	
$CH^2Cl-CHCl^2$, chlorure d'éthylène chloré.....	115°	} 28°
$CHCl=CCl^2$, éthylène trichloré.....	87°	
CH^3-CHBr^2 , bromure d'éthylidène.....	110-112°	} 22-24°
$CH^2= CBr^2$, éthylène dibromé.....	88°	
C^2H^5I , iodure d'éthyle.....	72°	} 16°
C^2H^3I , iodure de vinyle.....	56°	

M. ANDRÉEFF présente à la Société des appareils automatiques de son invention servant à effectuer des filtrations prolongées.

M. MENCHOUTKINE entretient les membres du Congrès de l'éthérification des acides monobasiques non saturés. Ce travail constitue la suite de ses recherches relatives à l'influence de l'isomérisie des alcools et des acides sur la marche de l'éthérification.

L'auteur a étudié les acides crotonique et hydrosorbique appartenant à la série acrylique; l'acide sorbique de la série suivante, et dans la série aromatique les acides benzoïque, paratoluïque, phénylacétique, phénylpropionique et cuminique; enfin l'acide cinnamique.

L'éthérification de ces acides offre une remarquable analogie avec celle des acides saturés : car non seulement les acides primaires non saturés s'éthérifient avec la plus grande et les acides tertiaires non saturés avec la moindre vitesse, mais encore les valeurs des vitesses initiales coïncident avec celles des acides saturés. Ainsi la vitesse initiale correspond à 40-48 % pour les acides primaires non saturés, à 12 % environ pour les acides secondaires et à 6-8,5 % pour les acides tertiaires. Ce sont les relations entre les acides de la série aromatique qui présentent le plus grand intérêt, car on y trouve, parmi les acides tertiaires, les acides benzoïque, toluïque et cuminique dont les vitesses d'éthérification sont extrêmement petites, comparativement à celles des acides phénylacétique et phénylpropionique.

Les limites de l'éthérification des acides monobasiques non saturés sont toutes très élevées, c'est-à-dire voisines de 70-76 %; elles présentent donc la plus grande analogie avec celles des acides saturés.

Séance du $\frac{22 \text{ décembre } 1879.}{3 \text{ janvier } 1880.}$

M. KAJANDER expose ses recherches sur la vitesse de dissolution du magnésium dans différents acides. L'auteur mesure cette vitesse par la quantité de métal qui se dissout dans l'unité de temps. Toutes choses égales d'ailleurs, cette vitesse de dissolution est une fonction très simple du poids atomique de l'acide employé, de la concentration de cet acide, et de la nature (frottement intérieur) du milieu (eau, solutions salines) dans lequel s'effectue la réaction. L'élévation de température n'accélère la réaction que parce qu'elle diminue le frottement intérieur du milieu (des solutions étendues des acides).

M. Gustavson annonce, au nom de M. WINOGRADOFF, que le chlorure d'aluminium réagit sur le chlorure d'acétyle conformément à l'équation :



Cette réaction s'effectue vers 30-40° et le produit solide $\text{CH}^3\text{-CO-CH=CO}.\text{AlCl}^3$ qui prend naissance, se décompose sous l'influence de l'eau en dégageant CO^2 et en formant de l'acétone.

L'auteur poursuit ses recherches et se propose d'étudier l'action de Al^2Cl^6 sur d'autres chlorures à radicaux acides, ainsi que celle des différents alcools (au lieu de l'eau) sur le composé $\text{AlCl}^3.\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2$ et les produits analogues.

M. GUSTAVSON fait une communication préliminaire relative à l'action des bromures alcooliques et de C^2Br^6 , en présence du bromure d'aluminium, sur les hydrocarbures saturés extraits des fractions du pétrole qui bouillent le plus bas. Il y a dégagement de HBr et formation de deux couches. C'est la couche inférieure qui renferme les combinaisons du bromure d'aluminium avec les hydrocarbures nouveaux qui ont pris naissance. L'action de C^2Br^6 sur les hydrocarbures du pétrole est particulièrement remarquable : tout le brome du bromure de carbone se dégage à l'état de HBr à la température ordinaire. Le bromure d'acétyle entre également en réaction avec les hydrocarbures saturés, en présence du bromure d'aluminium. Ces recherches seront continuées par l'auteur.

M. HEMILIAN annonce qu'en faisant réagir le chlorure d'alumi-

nium sur le chlorure correspondant à l'alcool fluorénique, en solution dans un excès de benzine ou de toluène, on obtient facilement le diphénylène-phénylméthane ou le diphénylène-crésylméthane, hydrocarbures identiques à ceux qu'on obtient par l'action de P^2O^5 sur les solutions de l'alcool fluorénique dans la benzine ou dans le toluène.

M. HEMILIAN décrit ensuite le mode de préparation et les propriétés du diphénylparaxylylméthane et du diphénylnaphtylméthane. Le premier de ces hydrocarbures résulte de l'action de P^2O^5 (ou de SO^4H^2) sur la solution du benzhydrol dans le paraxylène. Il constitue de gros cristaux tabulaires fondant à 91° . Le second s'obtient en traitant de la même manière un mélange de benzhydrol et de naphthaline. Il cristallise en aiguilles brillantes fusibles à 150° .

M. COLLEY expose les premiers résultats des recherches qu'il a entreprises, en collaboration avec M. VAKOVITCH, sur la préparation de la saccharose en partant des glucoses. Les auteurs ont employé les deux méthodes suivantes :

1. Ils ont fait agir l'acétochlorhydrose (dérivée de la dextrose) sur le lévulosate de sodium, obtenu en précipitant l'éthylate de sodium par une solution alcoolique de lévulose. Il s'est formé du chlorure de sodium et probablement un éther tétracétylique de l'un des isomères de la saccharose. Cet éther, décomposé par la baryte, a fourni une solution donnant au saccharimètre une déviation de 8 divisions à gauche. Cette solution fut ensuite soumise à l'ébullition avec HCl concentré en vue d'obtenir un sucre interverti. Le produit formé donnait une déviation de 5 divisions à gauche, ce qui prouve que les auteurs sont réellement parvenus à obtenir un isomère de la saccharose susceptible d'être interverti. Cet isomère paraît jouir de la propriété de dévier le plan de polarisation à gauche. Les auteurs ont également fait agir l'acétochlorhydrose (dérivée de la lévulose) sur le dextrosate de sodium. La marche de la réaction est analogue à celle du cas précédent et le produit obtenu jouit également de la propriété de subir l'inter-version comme le prouve l'examen saccharimétrique.

2. La seconde méthode consiste à faire réagir l'acétochlorhydrose (préparée avec la dextrose) sur la lévulose en solution alcoolique concentrée, en présence de CO^2Ba . Il y a formation de $BaCl^2$ et dégagement abondant d'acide carbonique. Après traitement par l'eau de baryte, le produit déviait le plan de polarisation

le 2 divisions à droite et après l'inversion de 1,5 divisions à gauche.

Il se peut que, par cette seconde méthode, il y ait eu formation le saccharose ordinaire.

M. BEILSTEIN communique, en son nom et au nom de M. KOURATOFF, les résultats obtenus en oxydant les α -et β -naphthalines initrées au moyen de l'acide azotique (densité = 1,15) à la température de 150°. L' α -naphthaline dinitrée fournit de l'acide nitrophalique ordinaire, de l'acide dinitrobenzoïque et de l'acide picrique. Le β -naphthaline dinitrée donne de l'acide dinitrophthalique (fondant à 86°), de l'acide dinitrobenzoïque et de l'acide picrique. Le sel de baryum de l'acide dinitrophthalique constitue une poudre cristalline insoluble dans l'eau. L'éther acide $C^8H^2(AzO^2)^2 < \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}$ cristallise en aiguilles fusibles à 186°. L'éther de l'acide dinitrobenzoïque fond à 91°.

Séance du $\frac{24 \text{ décembre } 1879}{5 \text{ janvier } 1880.}$

M. POTILITZINE entretient la Société de l'action de l'hydrogène sur les composés halogénés de l'argent et du principe du travail maximum.

M. BÉKÉTOFF réalise devant les membres du Congrès l'expérience du déplacement par l'hydrogène du sodium de son oxyde (1), ainsi que la combinaison de l'oxyde de sodium avec l'anhydride carbonique. Connaissant la quantité de chaleur dégagée par l'oxydation du sodium, l'auteur pouvait calculer la chaleur de combinaison de l'oxyde de sodium anhydre avec l'anhydride carbonique, puisqu'on connaît toutes les autres données, telles que la chaleur de saturation de la soude caustique par la solution d'acide carbonique, ainsi que les chaleurs de dissolution de l'acide carbonique et de la soude.

L'auteur fait voir que, d'après les déterminations thermo-chi-

(1) Cette expérience a déjà été décrite dans une correspondance antérieure (voir *Bull.*, t. 23, p. 162).

miques de M. Thomsen relatives aux carbonates, la réaction $\text{Na}^2 + \text{CO}^3$ dégage 175,62 calories. En retranchant de ce nombre la chaleur d'oxydation du sodium, soit 100,2 calories, on obtient 75,48 calories pour la réaction $\text{Na}^2\text{O} + \text{CO}^2 = \text{Na}^2\text{CO}^3$. On conçoit qu'un dégagement de chaleur aussi considérable doive se manifester par une réaction très énergique entre les deux corps. C'est en effet ce qui a lieu ; seulement la combinaison ne s'effectue pas à la température ordinaire (ce que l'on constate aussi pour d'autres anhydrides). L'oxyde de sodium reste inattaqué par l'anhydride carbonique, mais si l'on élève la température jusqu'au voisinage de 400°, la combinaison s'effectue brusquement, accompagnée d'une vive incandescence de l'oxyde.

Une autre question digne d'intérêt concerne les relations entre le sodium métallique, son oxyde et l'oxyde rouge de mercure. Lorsqu'on chauffe les quantités équivalentes $\text{Na}^2 + \text{HgO}$, le déplacement n'est pas complet ; le sodium ne déplace que la moitié du mercure et la réaction semble devoir être exprimée par l'équation : $2\text{Na}^2 + 2\text{HgO} = \text{Na}^2\text{Hg} + \text{Na}^2\text{HgO}^2$, c'est-à-dire une partie du sodium se volatilise avec les vapeurs de mercure et il reste un mélange de deux oxydes. Ce mélange, qui est très stable sous l'influence de la chaleur, se décompose facilement en présence de l'eau. L'auteur n'a pas encore mesuré la chaleur qui correspond à l'action de l'eau sur ce composé, mesure qui lui permettrait de déterminer la chaleur de combinaison des deux oxydes et d'expliquer la marche de la réaction.

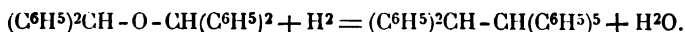
M. BEILSTEIN annonce que la toluidine dinitrée dérivée du toluène trinitré est différente de celle que l'on obtient par l'action de l'acide azotique sur la paratoluidine. L'oxydation par l'acide chromique transforme la première de ces toluidines en acide chrysanisique, tandis que l'oxydation de la seconde fournit une poudre amorphe, neutre, insoluble dans l'eau.

M. MENCHOUTKINE présente de nouvelles données sur la structure des acides sorbique et hydrosorbique. Les recherches antérieures de l'auteur ont montré comment la vitesse d'éthérification des acides permet d'en déterminer la nature primaire, secondaire ou tertiaire. Or, d'après sa vitesse initiale d'éthérification (7,96%), l'acide sorbique doit être envisagé comme un acide tertiaire, ayant probablement la formule de structure $(\text{C}^3\text{H}^7)\text{C}.\text{C}(\text{CO}^2\text{H})$. En fixant deux atomes d'hydrogène, sous l'influence de l'amalgame de sodium, cet acide se transforme en acide hydrosorbique.

Ce dernier, d'après sa vitesse initiale d'éthérification (43%), est sans doute un acide primaire. On se trouverait ainsi en présence d'une fixation de deux atomes d'hydrogène sur un atome de carbone par suite de la transformation de $C(CO^2H)$ en $CH^2(CO^2H)$. Pour expliquer ce fait, qui n'avait pas encore été observé, l'auteur est disposé à admettre dans les acides sorbique et hydro-sorbique la présence d'un carbone diatomique, échappant ainsi à l'interprétation compliquée à laquelle conduirait l'hypothèse d'une migration d'atomes provoquée par l'influence de l'hydrogène naissant.

M. ZAGOUMENNY a préparé le tétraphényléthane par l'action de l'hydrogène naissant ($Sn + HCl$) sur l'éther du diphenylcarbinol dissous dans l'acide acétique. Avec 10 grammes de l'éther en question, il a obtenu 9 à 9,2 grammes d'hydrocarbure (rendement théorique 9,5 grammes). On peut aussi, selon l'auteur, dériver le tétraphényléthane directement du diphenylcarbinol en dissolvant ce dernier dans l'acide acétique et en le traitant par l'étain et l'acide chlorhydrique.

La réaction serait exprimée par l'équation :



L'auteur assigne, comme on le voit, au tétraphényléthane une structure symétrique, tandis que MM. Thörner et Zincke représentent cet hydrocarbure par une formule dissymétrique en se basant sur sa formation par l'action de HI sur la β -benzopinacolone $(C^6H^5)_3C-CO-C^6H^5$. C'est pour éclaircir cette question de la structure du tétraphényléthane que M. Zagoumenny a entrepris le contrôle des expériences de MM. Thörner et Zincke. Il a commencé par préparer la benzopinacone en faisant réagir l'hydrogène naissant ($Zn + C^2H^4O^2$) sur la benzophénone. Le corps obtenu fondait à 170-171° et possédait toutes les propriétés indiquées par M. Linnemann. Pour obtenir la benzopinacolone l'auteur ajoutait à une solution saturée à froid de benzopinacone dans l'acide acétique, une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour provoquer un trouble, puis il faisait bouillir le mélange pendant 1/2—1 heure en ajoutant peu à peu de l'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, la transformation de la benzopinacone est complète et, par le refroidissement, la benzopinacolone se dépose en petits cristaux. Cette substance, purifiée par cristallisation dans

l'alcool, fondait à 182° comme la benzopinacoline de M. Linnemann. Elle était identique avec la β -benzopinacoline de MM. Thörner et Zincke, l'isomère α n'ayant pu être obtenu par M. Zagoumenny.

L'auteur assigne à la benzopinacoline ainsi obtenue la formule $(C^6H^5)^2=C-C=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{C}}(C^6H^5)^2$ qui s'accorde avec la transformation de

cette substance au moyen de HI en tétraphénylthane symétrique. Il fait remarquer en effet que, si la benzopinacoline possédait la constitution d'une acétone $(C^6H^5)_3C-CO-C^6H^5$, elle devrait fournir des dérivés analogues à ceux que donnent les acétones. Or, la benzopinacoline ne peut être réduite ni par $Sn+HCl$ ni par $Zn+C^2H^4O^2$. Enfin en la traitant pendant une demi-heure par une solution alcoolique bouillante de potasse caustique, il est parvenu à la dédoubler complètement en triphénylméthane (fondant à 93-94°) et en acide benzoïque (?). Cette réaction entre une molécule de KHO et une molécule de $(C^6H^5)^2=C-C=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{C}}(C^6H^5)^2$

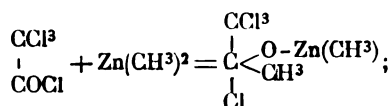
s'explique en admettant que le groupe C^7H^5O donne avec KO le benzoate de potasse, tandis que le groupe C^6H^5 et l'hydrogène de KHO forment avec le groupe $(C^6H^5)^2=C=$ le triphénylméthane $(C^6H^5)_3\equiv CH$.

M. Zagoumenny se propose de continuer ses recherches et d'étudier en particulier la transformation des éthers des alcools secondaires en hydrocarbures (au moyen de $Sn+HCl$), l'action de l'hydrogène ($Zn+C^2H^4O^2$) sur les acétones et celle de la potasse alcoolique sur les pinacolines.

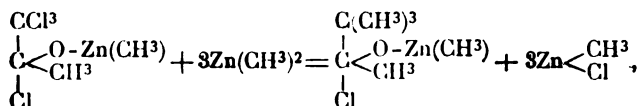
Séance du $\frac{26 \text{ décembre } 1879.}{7 \text{ janvier } 1880.}$

M. BOSCOMOLETZ communique les résultats de ses recherches relatives à l'action du zinc-méthyle sur les chlorures d'acétyle monochloré (bouillant à 105-107°), bichloré (bouillant à 108°) et trichloré (bouillant à 116-118°). En faisant réagir le zinc-méthyle sur le chlorure d'acétyle monochloré, l'auteur a obtenu le méthylisopropylcarbinol, c'est-à-dire l'alcool amylique secondaire que M. Winogradoff avait préparé par l'action de $Zn(CH^3)^2$ sur le bromure d'acétyle monobromé.

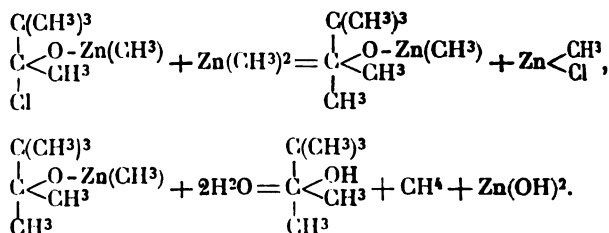
Les produits de l'action du zinc-méthyle sur les chlorures d'acétyle bi-et trichloré sont des alcools tertiaires : le diméthylisopropylcarbinol et le pentaméthyléthol, alcool heptylique obtenu par M. Boutlerow ; mais tandis que la quantité de pentaméthyléthol s'élevait à 40% de la quantité théorique, celle du diméthylisopropylcarbinol, qui était accompagnée de beaucoup de produits halogénés lourds et huileux, ne dépassait pas 6%. L'expérience a montré que dans l'action du zinc-méthyle sur les chlorures d'acétyle bi-et trichloré, l'élément halogène est déplacé par le groupe méthylique. On conçoit facilement que l'ordre, ainsi que la vitesse du déplacement de l'élément halogène dans le groupe COCl et dans le groupe CCl_3 (ou CHCl_2) doivent être différents ; on peut admettre en outre que la nature même de l'élément halogène, contenu dans ces chlorures à radicaux acides, aura de l'influence sur le caractère et sur la marche de la réaction. L'auteur se propose d'étudier ces diverses questions ainsi que les cas où le déplacement des halogènes par les radicaux alcooliques n'est pas complet. Cette étude des réactions intermédiaires permettra d'élucider le mécanisme de la réaction du $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ sur les chlorures d'acétyle polychloré. Toutefois, en se fondant sur les faits connus jusqu'à présent, l'auteur pense que l'action du zinc-méthyle sur le chlorure d'acétyle trichloré (et bichloré) s'opère comme il suit : il se forme d'abord une combinaison d'une molécule de zinc-méthyle avec le chlorure d'acétyle chloré :



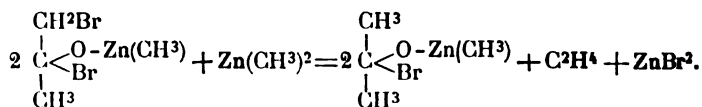
ensuite il y a déplacement des atomes de chlore dans le groupe CCl_3 :



et ce n'est qu'à la fin de la réaction qu'a lieu le déplacement du chlore dans le groupe COCl , c'est-à-dire formation d'un composé qui, par l'action de l'eau, engendre un alcool tertiaire :



L'auteur donne également l'explication de la formation de l'acétone dans l'action du zinc-méthyle sur le bromure d'acétyle monobromé. Il pense que le mécanisme de cette réaction consiste en une réduction au compte de l'hydrogène du groupe alcoolique qui se trouve combiné avec le métal dans le composé organométallique. Selon M. Bogomoletz, lorsqu'une molécule de zinc-méthyle est entrée en combinaison avec le bromure d'acétyle monobromé, la seconde molécule du composé organométallique agit de la manière suivante :



Il est clair que le composé obtenu doit dégager de l'acétone sous l'influence de l'eau. L'auteur pense qu'une pareille interprétation est également applicable dans quelques autres cas.

M. WROBLEWSKY démontre : 1° que le nitroxylène solide donne par oxydation, de l'acide nitro-isophtalique ; et 2° que la xylidine obtenue par la réduction du nitroxylène solide, donne par l'action de l'acide azotique deux nitroxylidines, dont l'une peut être transformée en nitroxylène $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{H}(\text{CH}_3)\text{AzO}^2$ (1) et l'autre en nitroxylène $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{AzO}^2(\text{CH}_3)$ (2).

Le nitroxylène *sériaire* ou *voisin* (notation de M. Wroblewsky) donne par réduction de la xylidine sériaire ou voisine, formant avec les acides des sels cristallisables.

M. FLEKKEL expose ses recherches sur l'extraction de la potasse du suint des laines russes. Les eaux de lavage de la laine contiennent une matière grasse, qui est en majeure partie formée

(1) Notation de M. Wroblewsky. (Voir *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. 12, p. 161.

(2) Notation de M. Wroblewsky (*loc. cit.*).

par les sels potassiques de divers acides gras. En évaporant la dissolution, on obtient une masse résineuse, noire, dont le poids s'élève jusqu'à 20,33% de celui de la laine. Le produit de l'incinération de cette matière est un mélange de carbonate de potasse et de charbon, dont il est facile d'extraire la potasse pure au moyen de l'eau (1). La quantité de potasse obtenue s'élève à 23,34% du poids de la matière résineuse et à 8,81% de celui de la laine. Cette potasse, renfermant près de 85% de carbonate pur K_2CO_3 , surpasse en pureté toutes les autres variétés commerciales.

L'auteur se propose d'étudier les autres éléments contenus dans le suint des laines.

M. KONOVALOFF annonce que le butylène obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool isobutylique ne constitue pas un corps homogène. Les $\frac{2}{3}$ environ sont formés d'isobutylène, tandis que le reste n'est que du pseudobutylène mélangé d'une petite quantité d'un hydrocarbure saturé qui, d'après le point d'ébullition (situé au-dessous de -10°) doit être envisagé comme le triméthylméthane.

Le gaz obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool isobutylique, a été liquéfié et scellé dans un tube avec un mélange de poids égaux de SO_4H_2 et d'eau. Par une agitation énergique, la majeure partie de l'hydrocarbure (isobutylène) s'est dissoute dans l'acide. Une partie de l'hydrocarbure resté inattaqué fut combinée (à l'état gazeux) avec le brome et donna un bromure bouillant à $157-158^\circ$. Une autre partie de l'hydrocarbure, qui n'avait pas été attaqué par le mélange de 1 p. SO_4H_2 et de 1 p. H_2O , fut liquéfiée de nouveau et scellée dans un tube avec un mélange de 2 p. SO_4H_2 et 1 p. H_2O . La dissolution ne s'effectua qu'avec une extrême lenteur et l'auteur put retirer de cette dissolution de l'alcool butylique secondaire (bouillant à 99°).

Enfin la détermination du point d'ébullition de l'hydrocarbure et l'action qu'exerce sur lui l'acide sulfurique concentré ont permis de l'identifier avec le pseudobutylène (diméthyléthylène symétrique).

La présence du pseudobutylène, constatée par l'auteur, ne peut pas être expliquée par l'existence dans l'alcool isobutylique d'un autre alcool butylique. En effet, l'alcool isobutylique employé par l'auteur, bouillait d'une manière constante à $107-108^\circ$ et l'iodure

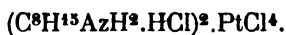
(1) C'est ce qu'a fait voir, il y a longtemps, M. Maumené.

(Réd.)

dérivé de cet alcool fournissait, par l'action de la potasse caustique, de l'isobutylène pur (plus de 90% de la quantité théorique) qui se dissolvait d'une manière complète dans l'acide sulfurique de la concentration indiquée plus haut (1 p. SO^4H^2 + 1 p. H^2O).

M. KONOVALOFF a également étudié l'action de l'acide azotique sur l'isodibutylène (octylène), en vue de l'obtention d'un corps nitré susceptible de se transformer en une amine.

15 grammes d'isodibutylène (bouillant à 102-104°) furent chauffés avec 40 grammes d'acide azotique (densité 1,28) dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On cessa de chauffer quand on vit se manifester une ébullition énergique, signe du commencement de la réaction. Celle-ci s'achève ensuite spontanément, accompagnée d'un faible dégagement d'oxydes d'azote. On obtint une substance plus dense que l'eau, de couleur vert-clair et possédant une odeur pénétrante. Ce corps colorait en rouge-orangé une solution aqueuse de soude caustique. Les essais entrepris pour en extraire un corps pur ayant échoué, la substance nitrée fut soumise à l'action réductrice de l'étain et de l'acide chlorhydrique. On obtint ainsi une assez notable quantité d'une base organique qui, isolée de sa solution saline aqueuse par la potasse caustique, se présenta sous la forme d'une huile peu soluble dans l'eau, douée d'une forte réaction alcaline. Cette base attire l'acide carbonique de l'air en formant un carbonate cristallisé. Sa dissolution dans les acides est accompagnée d'une élévation sensible de température. Ses sels sont instables et cristallisent difficilement. La base elle-même est instable et se décompose partiellement par la distillation; elle ne possède pas un point d'ébullition constant. Toutefois l'analyse de son chloroplatinate a fourni des chiffres qui correspondent à la formule



Lorsqu'on fait réagir l'acide azotique concentré (de densité supérieure à 1,28) sur l'isodibutylène à froid, le rendement en dérivé nitré est beaucoup moindre et il se forme en même temps un polymère de l'isodibutylène (probablement le tétrabutylène).

L'auteur continuera ces recherches. Il s'occupe également de l'action de l'acide azotique sur l'isotributylène et sur le triméthyléthylène (amylène), hydrocarbures qui lui ont déjà fourni des corps nitrés et des bases correspondantes.

Séance du $\frac{27 \text{ décembre } 1879.}{8 \text{ janvier } 1880.}$

M. N. FLAVITZKY fait une communication préliminaire sur une loi de variation de la chaleur spécifique des gaz et des vapeurs avec le changement de température.

L'auteur se base sur le principe de thermodynamique d'après lequel la chaleur spécifique des gaz à volume constant se compose de deux parties, à savoir : de la chaleur qui sert à augmenter le mouvement progressif de la molécule et de la chaleur du mouvement de rotation de la molécule ou du mouvement atomique. La première de ces chaleurs étant une fonction connue de la chaleur de dilatation ne doit guère changer avec la variation de température. Quant à la loi qui régit la variation de la chaleur correspondant au mouvement de rotation de la molécule d'un gaz ou d'une vapeur avec le changement de température, l'auteur l'exprime par la formule suivante :

$$\text{Pr}^1 = 0,92n \frac{\alpha''}{\alpha} (1 + \alpha' t),$$

ou

$$\text{Pr}^1 = 0,92n\alpha''T,$$

dans laquelle P représente le poids moléculaire ;

0,92	—	la chaleur qui augmente le mouvement de rotation d'une unité de poids ou d'une atome d'hydrogène ;
α''	—	le coefficient de dilatation d'un gaz ou d'une vapeur, sous volume constant ;
α'	—	le même coefficient pour l'hydrogène ;
T	—	la température absolue, comptée à partir du zéro absolu, qui pour l'hydrogène est situé à 272°, 4 au-dessous du zéro centigrade (puisque $\alpha' = 0,003667$).

Il en résulte qu'à la température $T_1 = \frac{1}{\alpha''}$, la chaleur du mouvement de rotation d'un gaz ou d'une vapeur est égale à 0,92 n, ce qui est l'expression de la loi de Naumann, en vertu de laquelle la chaleur du mouvement de rotation est proportionnelle au nombre des atomes contenus dans la molécule.

Quant à la chaleur spécifique, à pression constante, elle peut être calculée au moyen de la formule suivante :

$$PCp = 1,992 \frac{\alpha'}{\alpha} + 2,988 \frac{\alpha'}{\alpha} + \alpha'' n. 0,92T \frac{\alpha'}{\alpha} \dots\dots (a)$$

où Cp représente la chaleur spécifique sous pression constante;

α représente le coefficient de dilatation d'un gaz ou d'une vapeur, sous pression constante;

α' représente le même coefficient pour l'hydrogène (0,003661).

En posant : 1,992 = e ; 2,988 = m ; et 0,92 = r (1), l'auteur déduit de la relation (a) les trois formules suivantes :

$$[1] \quad Pc = \left[e + m + rn \frac{\alpha''}{\alpha'} \left(1 + \alpha' \frac{t_1 + t_2}{2} \right) \right] \frac{\alpha'}{\alpha},$$

$$[2] \quad \frac{Cp}{Cv} = K = 1 + \frac{e}{m + rn \alpha'' T},$$

$$[3] \quad \frac{Cvt}{Cv_0} = 1 + \alpha' t - \frac{m \alpha' t}{m + rn} \cdot \frac{\alpha''}{\alpha'}.$$

Ces formules permettent de vérifier l'exactitude de la formule fondamentale (a) au moyen des données expérimentales fournies par des méthodes différentes.

Ainsi la formule [1] sert à déterminer la chaleur spécifique moyenne (c) d'un gaz ou d'une vapeur entre les limites de température t_1 et t_2 , valeurs déterminées directement par les travaux de Regnault et de Wiedemann. La formule [2] permet de trouver le rapport entre les chaleurs spécifiques sous pression constante (Cp) et les chaleurs spécifiques sous volume constant (Cv), à diverses températures — les données expérimentales qui s'y rapportent étant fournies par les déterminations effectuées par M. Wullner. On peut enfin comparer les relations entre les chaleurs spécifiques à volume constant, calculées au moyen des données de M. Winkelmann relatives à la conductibilité calorifique

(1) La valeur e désigne ici la chaleur dépensée en travail extérieur pour élever d'un degré la température de deux parties en poids ou d'une molécule d'hydrogène ; $m = \frac{8}{2} e$; d'où résulte $e + m + 2r = 6,82$, c'est-à-dire égal à la chaleur spécifique de la molécule d'hydrogène, sous pression constante.

des gaz et des vapeurs avec les relations semblables déduites de la formule [3].

Un pareil contrôle a montré que, pour les gaz et les vapeurs dont les coefficients de dilatation sont connus, les valeurs expérimentales sont d'accord avec les résultats calculés. Réciproquement, en partant des chaleurs spécifiques des gaz et des vapeurs déterminées expérimentalement, on peut calculer par les formules [1] et [3] les coefficients de dilatation des vapeurs pour lesquelles ces coefficients n'ont pas encore été mesurés directement.

En opérant ainsi, l'auteur a trouvé que les coefficients de dilatation augmentent avec l'accroissement du poids moléculaire et que sous les faibles pressions sous lesquelles M. Winkelmann a déterminé les coefficients de conductibilité calorifique, les coefficients de dilatation des gaz et des vapeurs à volume constant deviennent égaux à leurs coefficients de dilatation sous pression constante, et notamment sous la pression ordinaire.

En présence de cet accord entre les données expérimentales et les valeurs déduites de ses formules, l'auteur se croit autorisé à considérer la loi énoncée par lui comme suffisamment établie.

M. SCHÖNE affirme qu'on ne possède jusqu'à présent aucune preuve nette et décisive de l'existence de l'ozone dans l'atmosphère. En effet, tous les réactifs au moyen desquels on a voulu démontrer l'existence de l'ozone atmosphérique sont également attaqués par l'eau oxygénée, dont la présence dans l'atmosphère a été établie par l'auteur.

M. Schöne fait remarquer en outre que les observations faites au moyen de l'ozonomètre de Schöenbein et des papiers réactifs de M. Houzeau ne peuvent aucunement servir à apprécier les variations survenues dans la quantité de l'ozone atmosphérique. Ces moyens ne donnent même aucune idée de la quantité des matières oxydantes en général, puisque (abstraction faite des imperfections de la méthode déjà signalées par divers savants) l'état hygrométrique, selon l'auteur, exerce une influence tellement prépondérante sur l'intensité de la coloration, que les ozonoscopes de Schöenbein et de M. Houzeau pourraient servir plutôt comme hygromètres grossiers que comme ozonomètres. Cette influence de l'humidité est démontrée par toutes les expériences faites jusqu'à présent; elle a même conduit à cette conclusion erronée que l'évaporation de l'eau (auprès des cascades) est accompagnée d'une formation d'ozone. On comprend facilement l'influence de

l'humidité en se rappelant que l'eau oxygénée, aussi bien que l'ozone, exigent le concours de l'eau pour exercer leur action sur l'iodure de potassium.

L'emploi de papiers réactifs, qu'il suffirait d'exposer au grand air pour arriver à apprécier les variations survenues dans la quantité des substances oxydantes contenues dans l'atmosphère, étant extrêmement commode, l'auteur a essayé de substituer aux papiers préparés à l'iodure de potassium des papiers imprégnés d'une solution d'*oxyde de thallium hydraté*. Des observations régulières faites en 1879 ont montré qu'au moyen de ces papiers de thallium on obtient des indications beaucoup plus exactes sur les variations des quantités de matières oxydantes contenues dans l'atmosphère. L'auteur fait remarquer, en outre, que les variations de l'état hygrométrique n'exercent aucune influence sur la coloration des papiers de thallium. Un autre avantage qu'offrent ces mêmes papiers, c'est de n'éprouver aucun changement après leur exposition à l'air libre, pour peu qu'on les conserve avec soin. (L'auteur fait voir plusieurs tableaux formés par la réunion d'une série de papiers de thallium qui ont été soumis, en 1879, à l'influence de l'air dans le parc de l'Académie d'agriculture de Petrowsky-Rasoumovsky.)

En comparant les résultats fournis par les papiers de thallium avec les observations météorologiques faites simultanément, on peut facilement constater que les principales causes qui exercent une influence sur l'intensité de la coloration de ces papiers sont : 1° l'heure de la journée (pendant le jour, on obtient toujours une coloration plus intense que pendant la nuit); 2° la direction du vent (principalement en hiver, la coloration est plus intense par les vents du sud); 3° les météores aqueux, nuages, etc. (plus ceux-ci sont abondants, plus la coloration des papiers de thallium est faible).

Enfin, l'auteur fait remarquer non seulement qu'aucun des faits connus jusqu'à ce jour n'est en contradiction avec l'hypothèse d'après laquelle l'oxydation de l'oxyde de thallium serait exclusivement provoquée par l'action de l'eau oxygénée, mais encore qu'il n'est nullement nécessaire d'admettre dans l'atmosphère la présence d'une autre substance oxydante telle que l'ozone. Toutefois la confirmation de cette hypothèse et en général l'éclaircissement des questions qui se rapportent à l'action oxydante de l'air atmosphérique exigent, selon l'auteur, des études plus ap-

profondies et des observations plus nombreuses. Aussi se propose-t-il de poursuivre ses recherches sur ce sujet.

M. POTILITZINE exprime également l'opinion que les papiers ozonométriques contenant de l'iodure de potassium ne peuvent aucunement servir à déceler avec certitude la présence ou l'absence de l'ozone dans l'atmosphère, attendu que ces papiers sont influencés même par l'acide carbonique de l'air. Il résulte en effet des observations de ce savant que la solution d'iodure d'amidon se décolore lorsqu'on y fait passer un courant de CO_2 , tandis que le passage d'un courant d'air ne modifie pas sensiblement la coloration.

M. TCHIRIKOFF indique une nouvelle méthode de dosage du carbone et de l'hydrogène contenus dans la houille. Il propose de doser l'eau en effectuant la dessiccation de la houille sur l'acide sulfurique.

M. WICHNEGRADSKY expose les résultats de ses recherches sur la réduction de la quinoline et de l'éthylpyridine. De récents travaux ont montré qu'un grand nombre d'alcaloïdes peuvent être considérés comme des combinaisons de deux groupements spéciaux : le groupement quinolique et le groupement pyridique. En adoptant les formules de M. Koerner, c'est-à-dire en envisageant la pyridine comme de la benzine et la quinoline comme de la naphtaline dont l'un des groupes CH serait remplacé par un atome d'azote, il devenait très probable que de pareils groupements, en fixant de l'hydrogène à l'endroit de la double liaison entre le carbone et l'azote, pourraient se transformer en alcalis secondaires et devenir aptes ainsi à se combiner avec d'autres groupes, à l'instar des amines secondaires. Les recherches de M. Wichnegradsky montrent en effet que cette supposition ne manque pas de fondement. En soumettant à l'action réductrice de $\text{Sn} + \text{HCl}$ la quinoline pure bouillant à 233° , l'auteur a obtenu les résultats suivants : le produit de la réaction (85 % de la quantité théorique) est liquide; il possède un point d'ébullition constant supérieur de 11° à celui de la quinoline, probablement en vertu du groupe secondaire AzH dont la présence doit y être admise d'après les métamorphoses de la substance. La composition de ce corps est celle d'une tétrahydroquinoline $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{Az}$. Il donne avec l'iodure d'éthyle une combinaison cristalline qui se décompose sous l'influence des alcalis en dégageant un produit huileux bouillant à 255° et constituant la tétrahydroquinoline éthyliée $\text{C}^9\text{H}^{10}(\text{C}^2\text{H}_5)\text{Az}$. Cette der-

nière se combine à son tour avec C^2H^5I et se transforme en une combinaison du type des sels d'ammonium, qui est indécomposable par les alcalis, mais apte à former, sous l'influence de $Ag^2O + H^2O$, un hydrate $C^9H^{10}(C^2H^5)Az(HO)$ possédant des propriétés alcalines énergiques. La tétrahydroquinoline fournit très facilement des dérivés de substitution sous l'influence du chlorure de benzoyle, de l'anhydride acétique, etc. Le dérivé acétique est liquide et bout à 295° . Le dérivé benzoylique cristallise, au sein d'une solution alcoolique, sous la forme de grandes tables incolores. Les corps oxydants tels que $AuCl^3$, Fe^3Cl^6 sont réduits par la tétrahydroquinoline. L'acide chromique la transforme de nouveau en quinoline.

Parmi les alcalis de la série pyridique, on a étudié l'éthylpyridine, l'un des principaux produits de décomposition de la cinchonine. La réduction a été effectuée au moyen de $Na + C^2H^6O$. Le produit obtenu possède une odeur piquante spéciale. Sa séparation de l'éthylpyridine est très difficile; aussi, après distillation fractionnée, la substance obtenue a-t-elle été soumise à l'action de C^2H^5I , puis le produit cristallin décomposé par un alcalin et enfin distillé. De cette manière, l'auteur a obtenu un alcali volatil, bouillant à 175° , l'hexahydroéthylpyridine éthylée $C^7H^9(C^2H^5)Az(C^2H^5)$. Cet alcali se combine à C^2H^5I pour donner une combinaison appartenant au type des sels d'ammonium, qui entre en réaction avec $Ag^2O + H^2O$, mais qui n'agit pas sur les alcalis.

Ainsi la quinoline et l'éthylpyridine (et probablement aussi les autres alcalis appartenant à ces deux séries) sont aptes, en fixant de l'hydrogène, à donner des alcalis secondaires. Il paraît donc probable que : 1° les groupements pyridique et quinolique sont aptes à former des combinaisons complexes, comme le sont la plupart des alcaloïdes (dans lesquels ils sont contenus à l'état hydrogéné); 2° la décomposition de la plupart des alcaloïdes ne fournit pas de bases hydroquinoliques et hydropyridiques à cause de l'instabilité de ces corps en présence des agents oxydants même faibles; 3° la fixation de 4 atomes d'hydrogène sur la quinoline s'effectue aux dépens des deux doubles liaisons dans la partie pyridique de cet alcali, parce que l'éthylpyridine fixe 6 atomes d'hydrogène.

M. PÖHL fait une communication sur la pilocarpine. Cet alcaloïde (extrait des feuilles du *Pilocarpus officinalis*) a excité un grand intérêt dans ces derniers temps à cause de ses proprié-

tés sudorifiques. La pilocarpine commerciale est toujours accompagnée d'autres alcaloïdes et de matières résineuses provenant de l'oxydation de l'huile essentielle qui accompagne la pilocarpine dans les feuilles de la plante. A la suite de longues recherches, l'auteur propose la méthode suivante pour la préparation de la pilocarpine pure : on fait digérer les feuilles dans l'acide chlorhydrique étendu (1 %), puis on traite par l'acétate de plomb et on filtre; le liquide filtré est précipité par l'acide phosphomolybdique et le phosphomolybdate de pilocarpine lavé à l'acide chlorhydrique dilué, puis décomposé par la baryte caustique à une température qui ne dépasse pas 100°.

L'analyse a confirmé la formule $C^{23}H^{34}Az^1O^4$ donnée par M. Kinszell. Une autre vérification a été fournie par le dosage du chlore dans le dichlorhydrate et du platine dans le chloroplatinate $C^{23}H^{34}Az^1O^4 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4$.

La distillation sèche de la pilocarpine avec la soude caustique a fourni à l'auteur, comme produit de décomposition, un corps possédant les propriétés chimiques et optiques de la conicine. En étudiant les propriétés optiques du dichlorhydrate de pilocarpine, le même chimiste a constaté que le pouvoir rotatoire moléculaire dépend de la quantité relative de matière inactive.

M. KOSTITCHEFF fait une communication sur les combinaisons dans lesquelles se trouve l'acide phosphorique dans le sol. L'opinion généralement reçue est que l'acide phosphorique est contenu dans le sol à l'état de sels ferriques et aluminiques et que tous les autres phosphates, dans les conditions où ils se rencontrent dans le sol, finissent par se transformer en ces deux phosphates. Les faits observés par l'auteur l'ont conduit à une manière de voir toute différente. Le fait essentiel constaté par lui est que les phosphates de fer et d'aluminium, mélangés avec le carbonate de calcium, décomposent ce sel en présence de l'eau en dégageant de l'acide carbonique. Ce phénomène, d'après l'auteur, peut s'expliquer de la manière suivante : l'eau décompose d'abord une partie des phosphates de fer et d'aluminium en mettant de l'acide phosphorique en liberté; ce dernier réagit sur le carbonate de calcium et dégage de l'acide carbonique qui dissout une autre partie du carbonate. Il en résulte que la décomposition ultérieure des phosphates de fer et d'aluminium s'effectue sous l'influence d'une solution de bicarbonate de calcium et se trouve accompagnée d'un dégagement permanent d'acide carbonique.

Une pareille décomposition s'opère même dans des mélanges qui contiennent un grand excès d'oxyde de fer par rapport à l'acide phosphorique. Si l'on admet que l'acide phosphorique qui se sépare de l'oxyde de fer agit comme une solution aqueuse d'acide phosphorique, c'est-à-dire qu'elle forme avec le carbonate de calcium le sel CaHPO_4 , il est clair que, si l'expérience se prolonge suffisamment et s'il y a excès de carbonate, tout l'acide phosphorique devra se transformer en phosphate de calcium. Ces faits pourraient expliquer, selon l'auteur, pourquoi les phosphates de fer, d'aluminium et de calcium exercent sur les plantes le même effet : toutes ces combinaisons se transformeraient dans le sol en un seul et même produit, ou, s'il n'y a pas assez de carbonate en présence pour que la décomposition des phosphates de fer et d'aluminium soit complète, il se produirait des quantités égales de tous ces phosphates.

Séance du 29 décembre 1879.
10 janvier 1880.

M. BOUTLEROW présente quelques observations sur la constitution des polycombinaisons de la chimie minérale au point de vue de la théorie de leur structure.

M. Menchoutkine donne lecture d'un mémoire de M. F. FLAVITZKY traitant de quelques propriétés des térébenthènes. M. Flavitzky affirme que l'existence du monochlorhydrate liquide de térébenthène est très problématique (selon lui, le corps en question est probablement un mélange de monochlorhydrate solide et de dichlorhydrate), tandis que l'existence du monochlorhydrate solide, ainsi que celle du dichlorhydrate, est incontestable.

Le dichlorhydrate, selon M. Berthelot, se forme par l'action de HCl sur des solutions de térébenthène, tandis que le monochlorhydrate solide résulte de l'action de HCl sur le térébenthène lui-même. L'auteur a trouvé que la formation de l'un ou de l'autre de ces corps dépend aussi de la nature du véhicule. Ainsi, par exemple, en solution sulfocarbonique, il ne se forme que du monochlorhydrate, tandis qu'en solution alcoolique, on n'obtient que du dichlorhydrate, comme par l'action des solutions aqueuses de HCl . Ces expériences prouvent que la formation du dichlorhydrate doit être précédée d'une hydratation. Le dichlorhydrate ne dérive

pas directement du monochlorhydrate, car ce dernier n'est pas apte à s'unir à HCl ni même à Br. Le mono- et le dichlorhydrate de térébenthène constituent donc des combinaisons de nature différente : le monochlorhydrate doit être considéré comme un dérivé simple et immédiat du térébenthène (c'est ce que prouve aussi la persistance du pouvoir rotatoire dans ce dérivé); le dichlorhydrate, au contraire, constitue un produit plus complexe dont la formation doit être accompagnée d'une isomérisation.

M. Deville a montré que la terpène donne le dichlorhydrate sous l'influence de l'acide chlorhydrique. L'auteur a pu réaliser la transformation inverse, c'est-à-dire changer le dichlorhydrate en terpène, en le mettant en contact avec l'alcool étendu. Il a remarqué enfin que la formation du dichlorhydrate ou de la terpène sous l'influence d'une solution aqueuse de HCl ne dépend que de la concentration : sous l'influence d'une solution diluée, il y a formation de terpène. Par conséquent, la terpène et le dichlorhydrate doivent être considérés comme des substances aussi rapprochées l'une de l'autre que le sont, par exemple, les chlorures des alcools et les alcools eux-mêmes. Aussi leurs modes de formation doivent-ils être semblables et l'interprétation qui convient à la production de l'une de ces substances doit-elle conduire forcément à l'explication du mode de formation de l'autre.

L'auteur n'a étudié jusqu'à présent que le procédé d'hydratation du térébenthène gauche de l'essence française sous l'influence d'une solution alcoolique d'acide sulfurique. Il avait mélangé une partie de térébenthène ($\alpha_D = -33^\circ$) avec $1\frac{1}{2}$ partie d'alcool à 90° et $1/2$ partie d'acide sulfurique (densité 1,64). Après un contact de 12 jours, les trois quarts du térébenthène s'étaient dissous et l'eau précipitait de cette solution une substance possédant un pouvoir rotatoire $\alpha_D = -40^\circ$. Ce produit n'était pas homogène, car la moitié seulement se dissolvait dans une solution alcoolique d'acide sulfurique. Par distillation fractionnée avec la vapeur d'eau et plusieurs rectifications, l'auteur a réussi à obtenir un corps $C^{10}H^{18}O$, de pouvoir rotatoire $\alpha_D = -56,2$, qu'il propose de désigner sous le nom d'hydrate gauche de térébenthène. Cette substance se dissout dans l'acide sulfurique alcoolique en perdant son pouvoir rotatoire; par l'addition d'eau, on obtient de la terpène. En soumettant l'hydrate gauche de térébenthène à l'action du gaz chlorhydrique, il se transforme d'une manière complète en dichlorhydrate inactif.

Pour éclaircir la constitution de l'hydrate gauche de térébenthène, l'auteur a étudié l'action de l'anhydride acétique. Chauffé avec ce réactif, l'hydrate en question a subi une transformation complète. Parmi les produits de la réaction, l'auteur a trouvé un nouveau térébenthène lévogyre ($\alpha_D = -61^\circ$), bouillant au-dessus de 175° et qu'il propose de nommer isotérébenthène gauche. Il s'est formé en outre une substance (en partie décomposable par la distillation) qui se rapproche par sa composition de l'éther acétique de l'hydrate gauche de térébenthène, ce qui tendrait à prouver que l'hydrate gauche de térébenthène est un alcool.

L'isothérébenthène gauche se transforme en dichlorhydrate sous l'influence de HCl. Cette réaction, dit l'auteur, n'est pas un simple phénomène de combinaison, car le dichlorhydrate résulte d'une hydratation accompagnée d'une isomérisation de la substance primitive.

En se basant sur les propriétés de l'isothérébenthène gauche, l'auteur pense que cette substance doit être placée à côté du térébenthène gauche de l'essence d'élémi qui, d'après les recherches de M. Deville, peut être considéré comme le symétrique (dans le sens optique) du térébenthène droit de l'essence de citron. On peut admettre, selon l'auteur, que les isotérébenthènes dérivés des essences de térébenthine sont identiques avec la plupart des nombreux térébenthènes naturels, dont les types sont les térébenthènes de l'essence d'élémi et de l'essence de citron. De plus l'auteur considère comme probable que les isotérébenthènes naturels dérivent également des térébenthènes des essences de térébenthine au moyen d'une hydratation suivie d'une déshydratation.

En dissolvant le térébenthène dans une solution alcoolique d'acide sulfurique, l'auteur a constaté la formation d'un acide térébenthénosulfurique (analogue à l'acide anylénosulfurique) dont la décomposition par l'eau donne naissance à un hydrate et à un hydrocarbure. En général, dans l'état actuel de nos connaissances, on peut expliquer l'action des acides sur les térébenthènes de la manière suivante : les térébenthènes des essences de térébenthine (qui représentent des hydrocarbures diatomiques) donnent par l'action des acides, en l'absence de l'eau, des produits qui, par soustraction des éléments des acides combinés, se transforment en térébenthènes stables, diatomiques, solides — les camphènes ; tandis que par l'action des solutions alcooliques et aqueuses des acides (d'après les expériences de l'auteur, l'acide

furique aqueux donne de la terpine), l'on obtient des produits engendrent des isotérébenthènes liquides, aptes à se transformer en combinaisons tétratômiques.

f. Boutlerow donne lecture d'un mémoire de M. DANILEWSKY les matières albuminoïdes.

I. Borodine présente au nom de M. GOLOUBEFF une communication sur les dérivés dinitrés de la désoxybenzoïne. L'auteur en obtenu deux. L'un de ces isomères se forme par l'action de l'acide azotique fumant (densité 1,5) sur la désoxybenzoïne. Il cristallise en petites aiguilles solubles dans 12 parties d'alcool bouillant (95%) et dans 565 parties d'alcool froid; il fond à 114-116°. Réduit par une solution d'anhydride chromique dans l'acide acétique, il donne: 1° un nouvel isomère du benzile dinitré (point de fusion 205-206°), qui diffère des isomères obtenus par M. Zinine étudiés par M. Zagoumenny; 2° de l'acide nitrobenzoïque et de l'acide nitrodracyle.

Le second isomère dinitré de la désoxybenzoïne se forme par l'action de l'acide azotique (densité 1,4) sur les restes de la préparation de la désoxybenzoïne nitrée déjà décrite par l'auteur. Il se présente en grandes aiguilles jaunâtres, solubles dans 24 parties d'alcool bouillant (à 95%) et dans 780 parties d'alcool froid, il fond à 125-126°.

I. Borodine présente une communication au nom de M. DIANINE, interne à la clinique chirurgicale de M. le professeur Pelechine. Il résulte des observations de M. Pelechine que l'emploi, pour le pansement des plaies putrides, d'un mélange de solutions de chlorure de chaux et de phénol fournit des résultats plus efficaces que chacune de ces solutions employée séparément. Or, comme les deux corps sont susceptibles de réagir l'un sur l'autre, Pelechine a prié M. Dianine d'entreprendre l'étude de cette réaction au point de vue chimique.

I. Dianine a constaté qu'en mélangeant ces deux solutions, la réaction commence aussitôt: le phénol se transforme principalement en dérivé trichloré; il se forme aussi un peu de phénol dichloré et probablement de phénol monochloré. Ces phénols chlorés s'obtiennent ainsi sous forme de combinaisons calcaires, et il est facile de les en dégager par un acide et de les séparer l'un de l'autre au moyen d'une distillation avec la vapeur d'eau. Les dosages de chlore et la détermination du point de fusion ont permis de les identifier avec certitude. Les expériences

comparatives de M. Dianine ont montré que le phénol trichloré arrête la fermentation d'une manière beaucoup plus énergique que le phénol lui-même, ce qui explique le succès avec lequel le méiange ci-dessus indiqué a été appliqué au pansement des plaies putrides. Cette réaction n'est pas dépourvue d'intérêt au point de vue chimique, car elle fournit un moyen facile de préparer le phénol trichloré.

M. TAVILDAROFF annonce qu'en faisant réagir le chlore sur le chlorure d'éthylidène, en présence de chlorure d'aluminium, on obtient exclusivement de l'éthane trichloré bouillant à 114°.

D'autre part, le brome n'agit sur le bromure d'éthyle, en présence de Al^3Br^6 , que lorsqu'on chauffe et il se forme exclusivement du bromure d'éthylène bouillant à 130°. Ainsi, dans les conditions indiquées, l'élément halogène s'attaque dans les deux cas au groupe méthylique, c'est-à-dire au groupe qui ne renferme pas de halogène.

M. TCHECH rend compte de ses recherches sur plusieurs variétés de houblon du sud de l'Europe. Le houblon sauvage qui croît au sud de la Styrie, de la Croatie, de l'Esclavonie, de la Serbie et de la Bosnie, où il envahit de vastes étendues de terrain, se distingue par une force végétative remarquable. L'auteur a trouvé que ce houblon sauvage renferme de 5 à 8% de tannin, c'est-à-dire beaucoup plus que le houblon ordinaire. On peut donc très bien s'en servir pour la purification du moût de bière; de plus, des expériences faites en grand ont montré que ce houblon sauvage, mélangé avec le houblon de Bavière, de Bade ou de Bohême, peut être employé pour le brassage de la bière. Il peut même remplacer dans une certaine mesure le houblon ordinaire, car il renferme jusqu'au tiers de la lupuline et de l'huile essentielle contenues dans le houblon ordinaire. L'auteur étudie en ce moment les variétés de houblon du sud de la Russie et de la Crimée.

M. OSSIPOFF annonce qu'il a entrepris des recherches sur la réduction, en solutions acides, des acides fumarique et maléique substitués (par des éléments halogènes). Il a obtenu ainsi l'acide fumarique, en partant de l'acide dibromosuccinique. Lorsqu'on opère sur l'éther dibromosuccinique, sur l'acide maléique chloré ou sur son éther, ainsi que sur l'acide dibromomaléique, la séparation des produits obtenus est bien plus difficile et jusqu'à présent l'auteur n'est pas arrivé à des résultats précis. En faisant

cette communication préliminaire, il entend se réserver l'étude des réductions par l'hydrogène en solutions acides, ainsi que l'étude de l'acide maléique chloré et de son éther.

M. ELTÉKOFF expose les résultats principaux de ses recherches sur le phénomène des migrations d'atomes. Il annonce, entre autres, que lorsqu'on chauffe l'iodure d'isobutyle avec l'oxyde de plomb, il se forme, outre l'isobutylène, du pseudobutylène (diméthyléthylène symétrique) — fait qui confirme l'observation de M. Konowaloff (voir plus haut p. 333).

En laissant de côté d'autres faits nouveaux se rapportant aux phénomènes des migrations atomiques (le méthylallyle, les amyènes), on peut signaler comme conclusion principale des recherches de l'auteur : que l'isomérisation d'un hydrocarbure donné de la série éthylénique ne s'opère pas exclusivement dans la direction de l'accumulation des groupes méthyliques, conformément à l'opinion généralement reçue jusqu'à ce jour, mais dans la direction de la plus grande symétrie de la molécule de l'éthylène substitué.

M. Markownikoff rend compte d'un travail de M. STCHERBAKOFF sur la formation d'un alcool secondaire dans des conditions où l'on n'avait obtenu jusqu'à présent que des alcools tertiaires. En faisant réargir le chlorure de butyryle normal sur le zinc-propyle normal, à la température ordinaire et à 100°, l'auteur a constaté la formation d'une masse non cristalline qui, décomposée par l'eau, donne principalement du dipropylcarbinol. Cette réaction ne diffère que par la seconde phase de celles qui sont connues jusqu'à présent, car en décomposant par l'eau le mélange de chlorure de butyryle et de zinc-propyle, aussitôt que ces substances ont été mises en contact, on obtient de la dipropylacétone. On peut admettre que les combinaisons organo-métalliques du zinc, à partir du zinc-propyle, agissent autrement qu'on ne devait s'y attendre, en se basant sur les travaux de M. Bouterow et d'autres savants. L'auteur continuera ses recherches sur ce sujet.

M. Markownikoff présente une communication préliminaire au nom de M. KABLOUKOFF. En vue d'obtenir l'une des glycérides contenant 6 atomes de carbone (prévues par la théorie), cet auteur a réduit l'allylacétone $C^3H^5.CH^2.CO.CH^3$ en alcool et transformé celui-ci en éther acétique. Au moyen de ce dernier, il a préparé l'acétobromhydrine $CH^3.CH(OC^2H^3O).CH^2.C^3H^5.Br^2$ qui, chauffée

avec l'acétate d'argent, a fourni la triacétine $C^6H^{11}(OC^2H^3O)^3$. Cette dernière substance bout sans décomposition sous la pression ordinaire et son analyse a confirmé la formule indiquée.

M. Gustavson expose les résultats des recherches de M. Beletzky sur la décomposition des phosphorites par la tourbe, en présence de différents sels. Le mode opératoire de l'auteur était en général analogue à celui de M. Eichhorn, avec cette différence que la quantité d'acide phosphorique qui passe en solution était chaque fois dosée au moyen du molybdate d'ammonium. Les conclusions résultant de ces expériences diffèrent notablement de celles de M. Eichhorn. En effet, par de nombreuses expériences, M. Beletzky a trouvé que : 1° 10 grammes de tourbe (78 % de matière organique) mis en contact avec 2 grammes de phosphorite (15,4 % de P^2O^5), en présence de 100 grammes d'eau, ont fourni au bout de 5 jours 0^{rr},0408 de P^2O^5 , c'est-à-dire 13,2 % de l'acide phosphorique total ont passé en solution ; 2° toutes choses égales d'ailleurs, la présence de différents sels, tels que NaCl, Na^2SO^4 , KCl, K^2SO^4 , $CaSO^4$, AzH^4Cl , $(AzH^4)^2SO^4$, n'exerce pas d'influence sensible sur la décomposition des phosphorites ; 3° dans les mêmes circonstances, la présence du carbonate d'ammonium (1,15 gramme) favorise la décomposition des phosphorites (0^{rr},0436 de P^2O^5 sont entrés en solution). L'auteur continue ces recherches.

M. PAVLEVSKY fait une communication préliminaire sur un acide tiré du *Viscum album*, par l'ébullition de la plante avec de l'eau aiguisée d'acide azotique. L'acide en question cristallise en longs prismes du système clinorhombique ; il est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 101-103° et donne des sels de Ca, Ba, Pb bien définis. Le sel d'argent est explosif. La formule la plus simple de l'acide est $(CH^3O^3),HO$, son poids moléculaire n'étant pas encore déterminé.

Les fascicules 1 et 2 du tome xii du *Journal de la Société chimique russe* contiennent en outre les mémoires originaux suivants :

1. Sur la résistance des liquides, par M. MENDELÉEFF.
2. Sur la dynamique des phénomènes chimiques, par M. BÉKETTOFF.
3. Faits pour servir à l'histoire des acides lactiques, par M. KLIMENKO.

4. Sur l'oxydation de l'acide cholalique, par M. KOUTCHEROFF.

5. Sur les polycombinaisons de la chimie minérale, par M. BOUTLEROW.

6. Sur les températures d'ébullition des dérivés halogénés de l'éthylène et de l'éthane, par M. SABANÉEFF.

7. Sur quelques propriétés des térébenthènes, par M. F. FLAVITZKY.

8. Sur la vitesse des réactions, par M. KAJANDER.

9. Sur le dosage de l'hydrogène et du carbone dans la houille, par M. TCHIRIKOFF.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Expériences de cours ; par M. A.-W. HOFMANN (1).

ÉQUIVALENCE VOLUMÉTRIQUE DE L'OXYGÈNE ET DU CHLORE.

On prend une éprouvette d'un mètre de longueur dont la partie inférieure est fermée par un robinet (on peut employer l'appareil servant à l'analyse volumétrique de l'ammoniaque). On remplit l'éprouvette, sur l'eau froide, de chlore pur et l'on verse, dans l'ajutage conique qui surmonte le robinet, une solution de soude caustique (densité 1,1) tenant en suspension du peroxyde de nickel. Il faut refroidir l'éprouvette, avec de l'éther, pour permettre au liquide de couler dans le tube. L'appareil ainsi préparé, est chauffé au bain-marie à 100° pendant une heure, après quoi on mesure le gaz sur l'eau et l'on voit que deux volumes de chlore ont été remplacés par un volume d'oxygène.

ANALYSE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

On se sert pour cette expérience d'un tube d'un mètre de longueur, fermé à ses deux extrémités, par des robinets en verre

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1119.

et divisé en deux compartiments inégaux par un troisième robinet. On remplit l'appareil de gaz chlorhydrique par déplacement et l'on ferme les deux robinets du plus grand compartiment. L'acide chlorhydrique qui se trouve dans le petit compartiment est chassé au moyen d'un courant d'air et remplacé par de l'amalgame de sodium (1 Na pour 250 Hg). On agite un instant en fermant le robinet extérieur et ouvrant le robinet intermédiaire. Au bout d'un moment, on remplace l'amalgame par du mercure, qui enlève les dernières traces d'amalgame, et après avoir vidé le mercure, qui se trouve dans le petit compartiment, on remplit ce dernier d'eau et l'on mesure le gaz sur l'eau. La moitié du grand compartiment est occupée par de l'hydrogène que l'on peut réunir dans le petit compartiment et enflammer.

SYNTHÈSE DE L'EAU EN QUANTITÉ NOTABLE.

L'auteur emploie un ballon tubulé, en platine. Les tubes qui amènent l'oxygène et l'hydrogène au fond de l'appareil, sont des tuyaux de pipe et le tube latéral, soudé au ballon, est muni d'un réfrigérant pour condenser l'eau formée. On balaie soigneusement l'air de l'appareil au moyen d'un courant rapide d'hydrogène ; on chauffe ensuite le ballon au rouge et l'on fait passer le courant d'oxygène. La production d'eau dans ces conditions est très abondante.

LIQUÉFACTION DES GAZ PAR LA PRESSION ET PAR LE FROID.

L'eudiomètre de M. Hofmann peut parfaitement servir pour cette expérience.

On remplit tout l'appareil de mercure et l'on fait arriver un courant de chlorure d'éthyle, en ouvrant le robinet supérieur de la plus courte branche de l'eudiomètre et en faisant écouler le mercure par la partie inférieure de l'appareil. On ferme les robinets et l'on rétablit le niveau dans les deux branches : le chlorure d'éthyle, refroidi par de l'éther, se condense immédiatement. Dès qu'il s'est de nouveau réduit en vapeur, on verse du mercure dans la seconde branche de l'appareil de manière à comprimer ce gaz d'une demi-atmosphère et on le voit également se liquéfier.

**Sur la volatilité du platine dans un courant de chlore ;
par M. E. SEELHEIM (1).**

L'auteur a fait l'expérience suivante pour montrer la volatilité du platine. Un petit ballon en porcelaine dans lequel il a mis du chlorure de platine a été soumis à la chaleur d'un feu de charbon. Après refroidissement, il a trouvé le platine sublimé en petits cristaux sur les parois du ballon ; l'auteur admet la volatilité du platine dans le chlore comme cause d'erreur principale dans les expériences de M. V. Meyer, sur le volume moléculaire du chlore à haute température.

Récemment, M. Crafts qui a répété les expériences de M. Meyer en opérant avec le chlore gazeux et non avec le chlorure de platine, n'a trouvé qu'une très faible diminution de densité. M. B.

Réponse de M. V. MEYER à la critique de M. SEELHEIM sur ses expériences relatives à la densité du chlore (2).

M. Seelheim admet que la volatilité du platine, dans un courant de chlore, est la cause d'erreur qui vicie les expériences sur la densité du chlore prise en partant du chlorure de platine. M. Meyer repousse cette objection, en montrant d'un côté que le platine provenant de la décomposition du chlorure ne montre aucune diminution de poids et d'un autre côté qu'une quantité de platine pesé, chauffé environ à 1570° pendant une heure dans un vif courant de chlore, ne perd pas plus de 1 pour 100 de son poids. Les expériences sur la densité du chlore ne durent guère que 30 secondes : pendant ce temps il ne peut donc être question de la volatilité d'une quantité pesable de platine.

M. B.

Sur la détermination des densités des vapeurs qui attaquent la porcelaine au rouge ; par MM. V. MEYER et H. ZÜBLIN (3).

MM. Meyer et Züblin emploient pour ces expériences un appareil de platine de la forme ordinaire ; celui-ci n'est pas chauffé

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2063.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2202.

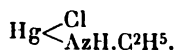
(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2201.

directement dans le fourneau Perrot, mais il est entouré d'un cylindre en porcelaine, qui, même chauffé au blanc, ne laisse passer aucun gaz à travers ses parois, comme les expériences de MM. Deville et Troost l'ont montré. De cette façon le vase de platine n'est pas touché par les gaz provenant de la combustion du fourneau. La densité du mercure, prise avec cet appareil, a donné le nombre 6,76, (théorie pour $\text{Hg}=6,91$). M. B.

CHIMIE ORGANIQUE.

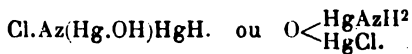
Sur les réactions de l'éthylamine ; par M. H. KÖHLER (1).

M. E. Meyer a trouvé que le précipité blanc qui se forme par l'addition d'éthylamine à une solution de bichlorure de mercure, n'avait pas la composition qu'on eût supposée :



L'auteur a repris les expériences de M. Meyer, et est arrivé au même résultat. Les chiffres d'analyse du précipité semblent ne correspondre à aucune formule : il est donc probable que le précipité est un mélange de plusieurs corps, ou qu'il est décomposable par l'eau.

Dans ce dernier cas, la réaction se rapprocherait de celle de l'ammoniaque, qui donne, dans les mêmes conditions, un précipité décomposable par l'eau en sel ammoniac et en *chlorure d'hydroxyldimercurammonium* :



L'auteur a fait bouillir au réfrigérant ascendant, avec beaucoup d'eau, le précipité blanc donné par l'éthylamine. La couleur en passa au jaune soufre, et, analysé, ce précipité jaune offrit la composition du *chlorure d'hydroxyldimercurammonium éthylé*,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2208.

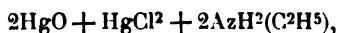
tandis que la solution aqueuse, évaporée, fournit un sel double de chlorure de mercure et de chlorhydrate d'éthylamine.

En opérant en solutions alcooliques, on obtiendrait probablement un seul produit, analogue à celui que M. C. Forster (1) a trouvé pour les précipités blancs phénylés.

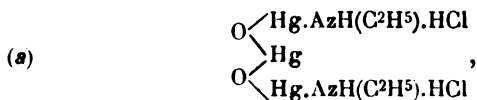
V. P.

Sur les combinaisons éthylaminées du mercure ;
par M. H. KÖHLER (2).

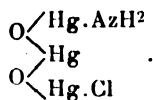
Contrairement aux assertions de M. E. Meyer, on n'obtient pas de précipité jaune par l'action d'une solution de bichlorure de mercure sur de l'éthylamine aqueuse en excès, mais toujours un précipité blanc. Les résultats des analyses faites par l'auteur sur ce produit blanc diffèrent de ceux obtenus par M. Meyer, et, tandis que ceux-ci ne s'accordaient avec aucune formule, ceux donnés par M. Köhler assignent à son dérivé la composition :



qui, développée, devient :



ce qui en fait un dérivé du chlorure de dioxytrimercurammonium déjà connu :



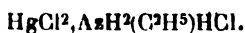
Le corps représenté par la formule (a) est insoluble dans l'eau ; avec le concours de la chaleur, il se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique étendu ; par l'action décomposante d'une lessive de potasse chaude, il laisse dégager de l'éthylamine avec dépôt d'un oxyde de mercure brun.

Si on fait réagir du sublimé corrosif sur l'éthylamine, tous

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 7, p. 204.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2321.

deux étant en solution alcoolique, il se produit un précipité cristallin, blanc, presque totalement soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique étendu ; le petit résidu n'est que du calomel. L'analyse du précipité blanc conduit à la formule $\text{HgCl}^2 + \text{AzH}^3(\text{C}^2\text{H}^5)$, qui fait de ce corps l'analogue de celui précédemment obtenu par M. Rose, d'une part, et M. Mitscherlich de l'autre, et qui renferme $\text{AzH}^3.\text{HgCl}^2$. Ce nouveau dérivé se colore en jaune et dégage, à chaud, de l'éthylamine sous l'action de la potasse ; l'acide chlorhydrique étendu le dissout à l'aide d'une douce chaleur et cette solution laisse déposer, par évaporation, de grands cristaux feuilletés, se liquéfiant à l'air libre : c'est le sel double, déjà connu, de bichlorure de mercure et de chlorhydrate d'éthylamine



J. C.

Préparation de quelques éthers de l'acide acétique ;
par M. A.-P.-N. FRANCHIMONT (1).

En faisant agir l'anhydride acétique sur la cellulose en présence d'acétate de sodium fondu, l'auteur a constaté qu'il y avait une réaction, réaction fort lente toutefois, à cause de la faible énergie déshydratante de l'acétate de sodium. En remplaçant cet acétate par du chlorure de zinc fondu, il a obtenu un dérivé acétylé de la cellulose, corps qui fera l'objet d'une communication ultérieure.

Tous les hydrates de carbone traités comme la cellulose, fournissent des dérivés acétylés. On chauffe l'hydrate de carbone avec quatre fois son poids d'anhydride acétique et une petite quantité de chlorure de zinc fondu.

La mannite fournit dans ces conditions un corps fusible à 120° , cristallisant dans l'éther. — En traitant de même la glycérine, il s'est produit une explosion, due sans doute à une réaction instantanée de la masse tout entière, car les deux liquides ne se mélangent pas.

L'auteur poursuit cette étude en faisant réagir d'autres anhydrides sur les hydrates de carbone, et il espère obtenir des dérivés méthylés et éthylés à l'aide du chlorure de zinc. H. G.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2039.

Sur la distillation sèche du trichloracétate de sodium ;
par M. Louis HENRY (1).

Ce sel a été d'abord préparé à l'état de pureté par l'auteur, en faisant agir l'acide trichloracétique sur une solution alcoolique d'éthylate de sodium. Il est très hygrométrique. Après avoir été convenablement séché, il a été soumis à la distillation. Il commence à bouillir vers 100°, puis le thermomètre monte rapidement jusqu'à 210°.

Dans ces conditions, l'auteur a reconnu la formation des produits gazeux suivants : oxyde de carbone, anhydride carbonique et gaz phosgène.

Il a ensuite isolé par des fractionnements séparés un certain nombre d'autres produits qui sont : le chlorure de trichloracétyle, l'acide trichloracétique et l'anhydride du même acide.

Enfin, comme produits secondaires, il a obtenu une certaine quantité d'éthylène perchloré C^2Cl^4 et de sesquichlorure de carbone C^3Cl^6 .

W. C.

Sur les produits d'oxydation de la di- et de la triacétonamine, notamment les acides diméthylacétique, amidodiméthylpropionique et imidodiméthylacéto-diméthylpropionique ; par M. W. HEINTZ (2).

L'auteur a entrepris cette étude dans le but de mettre en évidence la constitution de la di- et de la triacétonamine.

La constitution de la diacétonamine est déjà connue et représentée par $CH^3.CO.CH^3.C(CH^3)^2.AzH^2$. D'après la règle observée par M. Popoff, elle doit donner de l'acide acétique et de l'acide amidodiméthylacétique par oxydation.

Lorsqu'on abandonne pendant 15 jours le sulfate de diacétonamine avec le double de son poids de permanganate et de l'eau acidulée d'acide sulfurique, on obtient, par la distillation de la solution filtrée, des traces d'acide formique et de l'acide acétique ; le résidu de la distillation, saturé par CO^2K^2 , répand l'odeur de l'ammoniacque et de l'oxyde de mésityle provenant de la diacéto-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1844.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 198, p. 42 à 87.

namine non oxydée. Si l'on évapore alors à sec et si l'on traite le résidu par l'acide sulfurique étendu, on obtient un acide que l'alcool enlève après une nouvelle évaporation à sec, et qui dissout l'oxyde de cuivre avec une couleur bleu foncé. Le résultat est le même lorsqu'on fait bouillir 1 p. de sulfate de diacétoneamine avec 1, 8 p. de bichromate de potassium, 3 p. d'acide sulfurique et 10 p. d'eau. Le résidu de la distillation, traité comme ci-dessus, fournit deux acides, l'un soluble dans l'alcool et l'autre à peu près insoluble : le premier, l'*acide amidovalérique* ; le second, l'*acide amidobutyrique*. L'auteur purifie ces acides par la cristallisation de leurs sels de cuivre, et décrit en détail la marche à suivre pour leur séparation.

L'*amidovalérate de cuivre* ($C^3H^{10}AzO^2, 2Cu + 2H^2O$) est soluble dans l'eau et dans l'alcool, avec une couleur bleue, insoluble dans l'éther. La potasse en précipite tout le cuivre. Ce sel cristallise en belles tables du type clinorhombique ; ces cristaux ont été mesurés par M. Luedeke.

L'acide libre $C^3H^{11}AzO^2$ est très soluble dans l'eau et ne cristallise que difficilement. Si on évapore la solution à sec et qu'on reprenne le résidu par l'alcool absolu bouillant, il s'y dissout, mais difficilement. La solution ne laisse rien déposer par le refroidissement, mais abandonne l'acide en aiguilles microscopiques anhydres lorsqu'on y ajoute une couche d'éther anhydre. En employant de l'alcool aqueux, l'acide se dissout très facilement et la solution, additionnée d'éther, abandonne lentement des cristaux limpides, plus volumineux, renfermant 1 molécule H^2O .

Cet acide est neutre au tournesol. Déshydraté, il fond à 217° ; mais il commence déjà à se sublimer vers 180° , en fines aiguilles. Chauffé au delà de son point de fusion, il fournit de l'eau, de l'ammoniaque et une substance cristallisée en aiguilles, fusible à $63-64^\circ$ et répandant l'odeur de l'acide valérianique. La nature de cette substance n'a pas encore été établie.

Cet acide est isomérique avec l'acide amidovalérique connu et constitue, d'après la structure de la diacétoneamine, l'*acide amidodiméthylpropionique* $AzH^2.C(CH^3)^2.CH^2.COOH$. L'auteur signale, dans une série de tableaux, les différences caractéristiques qu'offre cet acide, ainsi que ses combinaisons, avec l'acide amidovalérique.

Le sel d'argent $C^3H^{10}AgAzO^2$ est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement

en petits prismes orthorhombiques courts. Il possède une réaction alcaline.

Il forme, avec l'azotate d'argent, une combinaison double $2C^5H^{10}AgAzO^2.AzO^3Ag$, qui cristallise en aiguilles d'une grande énuité, renfermant 1 molécule H^2O qu'elles perdent à 100° .

Chlorhydrate amidodiméthylpropionique $C^5H^{11}AzO^2.HCl + H^2O$. Aiguilles soyeuses incolores, efflorescentes, à réaction acide, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

L'azotate, qui n'a pas été analysé, s'obtient par évaporation dans le vide, sous la forme d'une masse cristalline radiée, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther.

Le chloroplatinate $(C^5H^{11}AzO^2.HCl)^2PtCl^4$ est très soluble dans l'eau, mais non déliquescent, soluble dans l'alcool, d'où l'éther le sépare en aiguilles. Ces cristaux, qu'on obtient plus volumineux par l'évaporation lente de la solution aqueuse, ont été mesurés par M. Luedeke ; ce sont des prismes du type dissymétrique.

L'acide amidobutyrique, dérivé de la diacétonamine, constitue l'acide amidodiméthylacétique $AzH^2.C(CH^3)^2.COOH$. Il est différent de celui que M. R. Schneider a obtenu à l'aide de l'acide bromobutyrique et qu'il a nommé propalanine (1).

L'acide amidodiméthylacétique cristallise en lamelles ou en cristaux rhombiques (angles de 80° et de 100° environ). Sa solution aqueuse est neutre et possède une saveur douceâtre. Il est à peu près insoluble dans l'alcool. Son sel de cuivre $(C^5H^8AzO^2)^2Cu$ cristallise en lamelles violettes peu solubles dans l'eau et très peu dans l'alcool.

Cet acide se produit en quantité beaucoup plus faible que l'acide amidodiméthylpropionique qui est le produit principal de l'oxydation de la diacétonamine.

OXYDATION DE LA TRIACÉTONAMINE. — Lorsqu'on fait bouillir la triacétonamine avec le mélange chromique, il ne distille que des traces d'acide formique et d'un autre acide, à odeur butyrique, dont la nature n'a pu être établie. Le résidu de la distillation est traité par une solution chaude de carbonate de potassium et agité avec de l'éther pour enlever la triacétonamine non oxydée, puis on évapore la solution aqueuse à consistance sirupeuse et on sursature le résidu par un léger excès d'acide sulfurique.

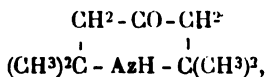
Après avoir évaporé la solution à sec, on reprend le résidu par

(1) *Répertoire de Chimie pure*, t. 4, p. 194.

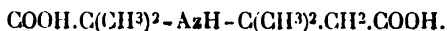
l'alcool, on précipite exactement l'excès d'acide sulfurique par la baryte et l'on évapore de nouveau. On obtient ainsi une substance cristalline peu soluble et un résidu sirupeux soluble dans l'alcool, qui renferme de l'acide amidodiméthylpropionique. Le produit cristallin, qui est le produit principal de l'oxydation, constitue l'acide imidodiméthylacéto-diméthylpropionique $C^9H^{17}AzO^4$. Ce corps se présente en grains cristallins peu solubles dans l'eau froide, très peu solubles dans l'alcool bouillant, à saveur acide. Sa solution aqueuse ne précipite pas les acétates de plomb, l'azotate mercurieux, le chlorure mercurique, le chlorure platinique.

Chauffé, cet acide se volatilise sans fondre, en émettant des vapeurs blanches qui se subliment et en laissant un résidu charbonneux. Le sublimé présente tous les caractères de l'acide amidodiméthylacétique.

La formation d'un composé $C^9H^{17}AzO^4$ ne se conçoit que si l'on admet que la triacétonamine est constituée par une chaîne fermée



de sorte que l'oxydation a lieu par fixation de 3 atomes d'oxygène, sans élimination de carbone. Le produit d'oxydation doit alors constituer l'acide imidodiméthylacéto-diméthylpropionique



Cet acide doit être bibasique et il en est réellement ainsi.

Le sel de cuivre neutre $C^9H^{15}AzO^4Cu$ s'obtient en faisant bouillir l'acide, en solution aqueuse, avec de l'oxyde de cuivre. Il se dépose par le refroidissement en cristaux d'un bleu noir, peu solubles et renfermant $1H^2O$ qu'ils ne perdent qu'au delà de 105° .

Le sel mono-argentique $C^9H^{16}AgAzO^4$ s'obtient comme le sel de cuivre, mais il ne faut pas faire bouillir, sans quoi il se forme un miroir métallique. Il se dépose sous la forme d'une masse cristalline confuse, blanche. Ce sel possède une réaction faiblement alcaline.

L'auteur décrit aussi la combinaison de ce sel avec l'azotate d'argent $C^9H^{16}AgAzO^4.AgAzO^3 + H^2O$, qui se dépose par le refroidissement en petits grains cristallins blancs et brillants. Il n'a pas pu obtenir le sel diargentique.

Sel d'ammonium. Il se dépose par l'évaporation lente à consistance sirupeuse, en petites aiguilles ou en lamelles rhombiques ; si l'évaporation a lieu à chaud, il reste de l'acide libre.

La solution aqueuse de ce sel ne précipite ni les sels de plomb, ni les sels mercurieux ou mercuriques. Le sulfate de zinc y produit, au bout d'un certain temps, un dépôt cristallin grenu, soluble à chaud.

Le sel de potassium $C^9H^{16}KAzO^4 + 2H^2O$ est très soluble dans l'eau, mais non déliquescent ; il est soluble dans l'alcool et s'en sépare par l'addition d'éther en aiguilles concentriques ou en prismes incolores et transparents. Le sel de baryum est très soluble ; évaporée, sa solution laisse un résidu sirupeux qui se prend peu à peu en une masse dure et cassante.

Le sel de zinc acide $(C^9H^{16}AzO^4)_2Zn + 6H^2O$, obtenu par dissolution de CO^2Zn dans l'acide libre, se dépose par l'évaporation en cristaux quelquefois assez volumineux. Le sel neutre, qu'on obtient de même avec un excès de CO^2Zn à l'ébullition, se dépose sous la forme d'une poudre blanche, ténue, fort peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, soluble dans les acides ; cette poudre est formée de prismes microscopiques courts et a pour composition $C^9H^{15}ZnAzO^4 + H^2O$.

Chlorhydrate $C^9H^{17}AzO^4.HCl$. L'acide imidodiméthylacétodiméthylpropionique est plus soluble dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau. Le chlorhydrate cristallise par l'évaporation à consistance sirupeuse. Il est soluble dans l'alcool et l'éther l'en sépare en tables rhombiques. Il ne paraît pas exister de chloroplatinate.

L'azotate se dépose de sa solution sirupeuse en petits prismes limpides, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le sulfate acide est sirupeux, très soluble dans l'eau et dans l'alcool ; l'éther en sépare l'acide libre.

Le sulfate neutre n'a pu être obtenu.

• ED. W.

Sur les chromates de triacétonamine ; par M. W. REINTZ (1).

L'auteur a obtenu le sel acide et le sel neutre en dissolvant la triacétonamine avec les quantités correspondantes d'acide chro-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 198, p. 87.

mique. Le *dichromate* $(C^9H^{17}AzO^3)^2.H^2Cr^2O^7$ cristallise en longs prismes orangés assez peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool bouillant.

Le *chromate neutre* $(C^9H^{17}AzO^3)^2.H^2CrO^4$ se dépose par l'évaporation en petits cristaux prismatiques jaunes, facilement solubles dans l'eau froide, décomposables par l'eau bouillante. Il est soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther. ED. W.

Action du carbonate de potassium sur l'aldéhyde isobutylique;
par M. F. URECH (1).

L'auteur a mentionné dans son premier mémoire (*Bull. Soc. chim.*, t. 33, p. 17) la formation d'un corps visqueux résultant de l'action du carbonate de potassium sur l'aldéhyde isobutylique. Ce corps se retrouve encore dans l'eau de lavage de l'aldéhyde isobutylique et dans les parties supérieures provenant du fractionnement de la même aldéhyde brute, préparée d'après la méthode décrite dans le premier mémoire.

On traite, à cet effet, les produits supérieurs du fractionnement par le carbonate de potassium en maintenant la température pendant quelque temps à 40°; on décante et on distille au bain-marie les produits non attaqués et non polymérisés, et on finit par entraîner au moyen d'un courant d'air les derniers produits volatils, acétone, alcool isobutylique et quelques traces d'aldéhyde isobutylique.

Le corps visqueux restant est distillé: il se décompose en donnant de l'aldéhyde isobutylique parfaitement pure, bouillant à 62° et d'une densité de 0,795 à 20°.

Cette aldéhyde isobutylique ainsi purifiée a été traitée une deuxième fois par le dixième de son poids de carbonate de potassium, préparé en calcinant le bicarbonate. Déjà après un contact de quelques heures l'aldéhyde avait pris une consistance sirupeuse, et, après quelques jours, l'odeur d'aldéhyde avait complètement disparu. Pour isoler ce corps visqueux du carbonate de potassium, on le reprend par l'éther que l'on évapore à basse température, et le résidu visqueux analysé possède exactement la même composition que l'aldéhyde elle-même; sa den-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1744.

sité égale 0,969 à 24°. A 0°, ce corps ne coule plus du tout ; à 20°, il a la consistance de la glycérine et une odeur éthérée. Exposé à la température de 20°, dans un dessiccateur à acide sulfurique, on voit le corps jaunir : l'acide brunit et la cloche se remplit d'acide sulfureux.

Ce corps ne se décompose en aldéhyde isobutylique que par la distillation, ou lorsqu'il est chauffé pendant quelque temps au-dessus de 100° en vase clos : le contenu des tubes reste incolore jusqu'à 130°, et, au-dessous de 150°, il jaunit légèrement, mais sans que l'on puisse constater une séparation d'eau. Le produit ainsi chauffé est soumis à un fractionnement. Le premier quart de la distillation passant de 60-70° constitue de l'aldéhyde isobutylique. En rectifiant encore les produits supérieurs, on obtient une nouvelle quantité d'aldéhyde ; il reste enfin vers 360° un résidu charbonneux.

H. G.

De l'action de quelques réactifs sur la paraldehyde isobutylique ;
par M. F. URECH (1).

La paraldehyde isobutylique se prépare en faisant agir sur de l'aldéhyde isobutylique impure (souillée d'un peu d'acétone, d'eau et d'alcool isobutylique) 1/100 de son volume d'acide sulfurique concentré. On laisse reposer, et, de temps en temps, on agite. La paraldehyde isobutylique se dépose en longues aiguilles ; si l'on distille au bain-marie ce qui reste liquide, il passe de l'aldéhyde isobutylique non transformée et de l'acétone, et il reste un liquide épais, qui, distillé dans un courant de vapeur d'eau, donne une masse liquide qui surnage et cristallise rapidement ; ces cristaux sont formés d'aldéhyde isobutylique et sont mélangés avec une substance qui ne se solidifie pas. Les produits restants semblent résulter de l'action de l'acide sulfurique concentré sur la paraldehyde et ne fournissent pas de paraldehyde.

La paraldehyde isobutylique s'obtient également lorsqu'on distille l'aldéhyde sur du chlorure de calcium ; il se forme probablement de l'acide isobutyrique, qui agit comme corps polymérisant, ou bien de l'acide chlorhydrique qui agit comme l'acide sulfurique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1747.

M. Barbaglia (Voir *Bull.*, t. 30, p. 543) a observé que la paraldéhyde isobutylique, chauffée à 200°, ne se transforme pas en aldéhyde, et que sa densité de vapeur correspond à la formule $3(C^4H^8O)$. L'auteur a étudié l'action de l'acide sulfurique étendu; en tubes scellés à 60°, point de fusion de la paraldéhyde, et même à 100°, l'action est nulle. L'acide sulfurique concentré dissout la paraldéhyde isobutylique avec élévation de température; mais cette solution traitée par l'eau abandonne de nouveau la paraldéhyde en gouttes huileuses.

Une lessive concentrée de soude n'a pas plus d'action.

L'acide chromique n'agit que fort lentement, lorsqu'on chauffe au bain-marie, en donnant de petites quantités d'acide isobutyrique; lorsqu'on chauffe à 130°, en tubes scellés, il se dégage de l'acide carbonique: la solution chromique est complètement réduite, mais la majeure partie de la paraldéhyde est inaltérée.

Le permanganate de potassium n'agit qu'à 130°. On obtient un liquide qui, concentré, décomposé par l'acide sulfurique et épuisé par l'éther, fournit des cristaux d'une saveur acide, solubles dans l'eau, formant un sel de zinc; l'analyse de ce sel a montré que l'acide obtenu est de l'acide acétonique.

Le produit d'autres épuisements par l'éther donne des cristaux moins solubles, fusibles à 125°, en quantité trop faible pour qu'on ait pu les analyser, mais qui ne semblent être ni de l'acide isobutyrique, ni de l'acide acétonique.

A. FB.

Action du cyanate d'argent sur l'iodure d'isobutyle ;
par M. B. BRAUNER (1).

Si l'on fait réagir l'iodure d'isobutyle sur le cyanate d'argent dans un appareil en communication avec un réfrigérant ascendant, il se dégage un gaz inflammable que l'auteur a analysé. Ce gaz est du butylène pur. Le résidu de la réaction traité par la soude caustique donne de la triméthylcarbinolamine et une petite quantité d'isobutylamine.

Au commencement de la réaction, il se forme un liquide, que l'auteur a isolé par la distillation fractionnée. Ce liquide contient de l'iodure d'isobutyle non altéré; à 85°,5 passe un liquide inco-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1874.

re, d'une odeur aromatique agréable, possédant une densité de 0,8676 à 0°. C'est le cyanate de butyle tertiaire. L'auteur l'a caractérisé par différentes réactions et par l'analyse de quelques-uns de ses dérivés. Le meilleur procédé pour le préparer consiste à distiller plusieurs fois l'iodure d'isobutyle sur du cyanate d'argent fraîchement préparé.

Le résidu de cette opération est un corps brun cristallisé, doté d'une odeur désagréable, que l'auteur n'a pu réussir à purifier, qu'il regarde comme un isomère du cyanate de butyle.

Si l'on introduit du cyanate d'argent dans de l'iodure d'isobutyle et que l'on chauffe, il se produit une réaction très violente. On réussit à la modérer en refroidissant. En traitant par la soude caustique, on obtient de l'isobutylamine.

Si l'on distille de l'iodure d'isobutyle sur un mélange de cyanate d'argent et de sable en excès, la réaction n'est pas aussi violente. La fraction qui passe à 110° contient principalement du cyanate d'isobutyle qu'il est presque impossible de séparer de l'iodure. Traité par l'acide chlorhydrique, ce cyanate a donné du chlorhydrate d'isobutylamine.

W. OE.

Sur la transformation moléculaire du groupe isobutyle ;
par M. B. BRAUNER (1).

Suivant l'auteur, la transformation du groupe *isobutyle* en groupe *butylique tertiaire* s'effectue dès le commencement de la réaction étudiée dans la note précédente. De là, la formation de cyanate de butyle tertiaire. Si l'on veut produire le cyanate d'isobutyle, il faut modifier les conditions de la réaction. Aussi l'auteur, ayant empêché cette réaction de devenir trop vive dans ses premières expériences, a-t-il obtenu de la triméthylcarbiolamine et de l'isobutylamine.

Le cyanate de butyle tertiaire se décompose à une température assez élevée en butylène et acide cyanique. Ce fait n'a rien d'extraordinaire, puisque ces deux corps peuvent être mis en présence soit à 100°, soit à la température ordinaire, sans qu'il ait combinaison.

M. Hofmann a montré que si l'on fait réagir, même à 0°, l'iodure

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1877.

de butyle tertiaire sur le cyanate d'argent, il se forme également du butylène et de l'acide cyanique.

En résumé, l'action de l'iodure d'isobutyle sur le cyanate d'argent, dans les conditions ordinaires, donne naissance :

- 1° A du cyanate de butyle tertiaire ;
- 2° A de l'acide cyanique et à du butylène provenant d'une décomposition secondaire ;
- 3° Enfin l'acide cyanique et le cyanate formé se polymérisent, et les corps polymères ainsi produits sont solides. w. æ.

Sur les dérivés de la série octylique ; par M. Erw. RICHLER (1).

L'auteur a préparé un certain nombre de dérivés de la série octylique, en prenant, comme point de départ, l'alcool octylique extrait de l'huile d'*Heracleum Spondylium* ; l'alcool avait d'ailleurs été obtenu en saponifiant, d'après la méthode connue, l'acétate d'octyle que cette huile renferme en quantités considérables.

L'auteur a effectué la plupart de ses réactions avec l'iodure d'octyle, préparé selon le procédé de M. Linnemann, en traitant l'alcool par l'acide iodhydrique gazeux, méthode qui lui a donné les meilleurs résultats.

Mercure-diocyle $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{C}^8\text{H}^{17} \\ \text{C}^8\text{H}^{17} \end{smallmatrix}$. — Il a été préparé en faisant réagir un amalgame de sodium très étendu sur l'iodure d'octyle, en présence d'éther acétique. Le mercure-diocyle formé, extrait du mélange par l'éther, reste, après évaporation de ce dernier, sous la forme d'une huile limpide, de densité 1,342 à 17°. Il se décompose, par la distillation, en diocyle et mercure métallique. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Iodure de mercuriooctyle $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{C}^8\text{H}^{17} \\ \text{I} \end{smallmatrix}$. — On l'obtient sous la forme d'un précipité blanc et brillant en traitant le mercure-diocyle par l'iode solide et ajoutant de l'alcool au mélange.

Chlorure de mercuriooctyle $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{C}^8\text{H}^{17} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$. — Il se dépose sous la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1879.

forme de précipité blanc lorsqu'on fait agir le bichlorure de mercure sur le mercure-dioctyle.

Hydrate de mercurosoctyle $\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{C}^8\text{H}^{17} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$. — Le chlorure de mercurosoctyle en solution alcoolique, chauffé pendant cinq heures environ avec de l'oxyde d'argent récemment précipité et lavé à l'alcool, se transforme facilement en hydrate de mercurosoctyle. Ce corps cristallise en belles paillettes jaunes, fusibles à 75°, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude et se dissolvant très facilement dans l'alcool froid. Sa solution possède une réaction alcaline, chasse l'ammoniaque de ses combinaisons et précipite les sels métalliques tels que le perchlorure de fer, l'alun de potasse, le sulfate de zinc, l'acétate de cuivre.

Dioctyle $\begin{smallmatrix} \text{C}^8\text{H}^{17} \\ \text{C}^8\text{H}^{17} \end{smallmatrix}$. — L'auteur avait tenté de préparer le zinc-dioctyle d'après la méthode de MM. Frankland et Duppa, en chauffant à 180° le mercure-dioctyle avec de la poudre de zinc. Cette réaction n'a pas fourni de zinc-octyle, mais un produit fusible à 14°, passant à la distillation à 277-279°, et se prenant en masse cristalline dans un mélange réfrigérant. On obtient un corps possédant les mêmes propriétés en chauffant le mercure-octyle en tube scellé, à 200°. Le composé formé dans ces deux réactions est le dioctyle, ainsi que l'ont d'ailleurs montré l'analyse et la densité de vapeur du corps, déterminée avec l'appareil de M. Hofmann.

Nitro-octane $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{AzO}^2$. — L'auteur a préparé le nitro-octane en employant la méthode de M. V. Meyer, c'est-à-dire en faisant réagir l'iodure d'octyle sur l'azotite d'argent. Le produit de la réaction constitue un liquide jaune clair, formé d'un mélange de nitro-octane et d'azotite d'octyle. Par distillation fractionnée, on le sépare en deux fractions principales, l'une passant vers 171-180°, et l'autre à 205-212°; la première donne, par saponification avec la potasse alcoolique, de l'alcool octylique et de l'azotite de potassium, et constitue l'azotite d'octyle; la seconde est principalement formée de nitro-octane primaire, donnant, par traitement successif à l'acide azoteux et à la potasse alcoolique, et addition d'un acide, la coloration rouge que M. V. Meyer a reconnue comme caractéristique pour les dérivés nitrés primaires : la coloration disparaît si l'on

ajoute un excès d'acide et se reproduit sous l'influence de la potasse alcoolique.

Ayant extrait le dérivé nitré du produit de la réaction, au moyen de l'éther, l'auteur a obtenu, après distillation de ce dernier, un liquide jaune clair qui, soumis à l'analyse, a montré la composition présumée, $C^8H^{17}AzO^2$.

Le nitro-octane n'est pas attaqué par la potasse ou la soude aqueuse, mais la potasse alcoolique le dissout en se colorant en rouge; les acides le précipitent de nouveau de cette solution. Traité par le sodium en présence de la benzine, il se prend en une épaisse masse sirupeuse, soluble dans l'alcool, mais que l'auteur n'a pu obtenir à l'état cristallin.

Acide octylnitrolique. — Pour isoler l'acide octylnitrolique, l'auteur a traité un mélange de 20 grammes du dérivé nitré, extrait par l'éther, et de dix fois son poids d'eau, par un courant d'acide azoteux jusqu'à saturation complète. On sépare ensuite rapidement l'huile qui surnage, on décompose par la potasse alcoolique et on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique. Le liquide se colore alors en rouge par suite de formation de nitrolate de potassium. On y ajoute un excès d'acide sulfurique, et on extrait l'acide nitrolique par l'éther; par évaporation de la solution éthérée, on l'obtient sous la forme d'un liquide sirupeux blanc, non cristallisable. L'auteur n'a donc pu l'analyser, mais il l'a caractérisé comme acide nitrolique en suivant la méthode que M. E. Demole a appliquée à l'acide isobutylnitrolique, c'est-à-dire en le traitant par l'acide sulfurique concentré: dans ces conditions, l'acide octylnitrolique dégage des vapeurs nitreuses et se convertit en acide octylique, dont l'auteur a analysé le sel d'argent.

Par ce qui précède, il est en même temps prouvé que la réaction de M. V. Meyer se vérifie facilement pour la série octylique.

Octylamine, $C^8H^{17}AzH^2$. — Elle a été obtenue par réduction du nitro-octane au moyen du fer et de l'acide acétique. Le produit de réduction, distillé dans un courant de vapeur d'eau et rectifié à deux reprises, bout à 185-187°.

L'auteur en a analysé le chloroplatinate.

M. van Renesse avait annoncé, il y a quelques années, que l'octylamine était susceptible de former avec l'eau un hydrate cristallisé. L'auteur a essayé de reproduire cette combinaison en abandonnant pendant quelques jours de l'octylamine dans une

atmosphère humide. Mais les cristaux ainsi obtenus faisant effervescence avec les acides, quoique présentant la composition d'un hydrate, l'auteur pense qu'ils sont constitués par une combinaison de la base avec l'acide carbonique, analogue à celle que forme l'éthylamine avec ce dernier corps.

Azotite d'octyle, $C^8H^{17}OAzO$. — On obtient cet éther en traitant l'alcool octylique par un courant d'acide azoteux et chauffant ensuite en vase clos à 100° .

L'azotite d'octyle bout à $175-177^\circ$; sa densité est de 0,862, à 17° . Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool.

Cyanure d'octyle, $C^8H^{17}CAz$. — L'auteur l'a préparé en chauffant l'iodure d'octyle avec un excès de cyanure de potassium à 180° , au réfrigérant ascendant.

Le cyanure d'octyle bout à $214-216^\circ$ et a pour densité 0,786 à 16° . Il est insoluble dans l'eau, mais l'éther et l'alcool le dissolvent facilement. Il se comporte avec les acides et les alcalis comme les cyanures des radicaux homologues inférieurs. Son analyse concorde avec la formule $C^8H^{17}CAz$. H. D.

Sur les produits de la saponification du cyanure d'allyle;
par M. A. PINNER (1).

M. A. Rinne a fait récemment l'observation qu'en préparant le cyanure par l'iodure d'allyle en présence d'alcool, on obtient une combinaison de cyanure d'allyle avec l'alcool $C^3H^5-CAz(C^3H^5.OH)$, corps qui bout entre $173-174^\circ$ et donne par la saponification l'acide crotonique solide. L'auteur, ayant cherché à préparer le cyanure par le chlorure d'allyle en présence d'alcool, a observé la formation des produits suivants : l'acide pyrotartrique comme produit principal, la combinaison de cyanure d'allyle avec l'alcool, le di-cyanure de propylène $C^3H^6-(CAz)^2$, la triallylamine et des traces de cyanure d'allyle.

Voici la manière de séparer ces corps :

On a laissé 1 volume de chlorure d'allyle dissous dans 1 volume d'alcool et 1 volume d'eau en présence de la quantité correspondante de cyanure de potassium en contact pendant 4 se-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2053.

maines, en agitant très souvent. Après ce temps, on a décanté le liquide et on l'a distillé au bain-marie ; la partie distillée a été neutralisée par l'acide chlorhydrique, et encore une fois distillée au bain-marie. Le produit qui a passé était formé d'un mélange d'alcool et de chlorure d'allyle non attaqué. Le résidu de la première distillation consistait en deux couches ; la supérieure donne par fractionnement :

I. Un liquide bouillant entre 176-178°, qui représente la double combinaison d'alcool et de cyanure d'allyle ;

II. Un liquide bouillant à 252-254°, qui était le dicyanure de propylène. Ce corps est un liquide incolore qui, par refroidissement, se prend en masse, fond à 12° et donne par saponification l'acide pyrotartrique.

La deuxième couche a été fortement acidifiée par l'acide chlorhydrique, et plusieurs fois traitée par l'éther ; la solution éthérée a donné après évaporation l'acide pyrotartrique en cristaux incolores.

Le résidu de la deuxième distillation a été traité par l'alcool absolu pour extraire le chlorhydrate d'ammoniaque ; après quoi on a chassé l'alcool et on a traité par une lessive de soude ; il s'est séparé une huile bouillant entre 150-151°, qui était la *triallylamine* (C^3H^5)³Az. Le chlorhydrate est très soluble ; il donne avec le chlorure de platine un sel double, qui cristallise en prismes jaunes assez solubles.

La solution du chlorhydrate évaporée au bain-marie, laisse une masse cristalline, mais quand on la laisse s'évaporer sur l'acide sulfurique, il reste une matière amorphe très soluble et qui donne avec le chlorure de platine un sel double amorphe très peu soluble.

La formation de ces corps s'explique très aisément. Le cyanure d'allyle, par une propriété assez commune dans les cyanures non saturés, fixe l'acide cyanhydrique pour former le dicyanure de propylène, celui-ci se transforme sous l'action d'une solution alcaline en acide pyrotartrique ; l'ammoniaque qui prend naissance réagit sur le chlorure d'allyle pour former la triallylamine.

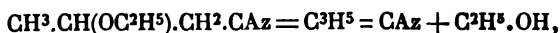
L'attaque du chlorure d'allyle par le cyanure de potassium en solution aqueuse est fort lente et ne produit que de petites quantités de cyanure d'allyle et aussi des traces d'acide pyrotartrique.

SAPONIFICATION DU CYANURE D'ALLYLE.

Le cyanure d'allyle se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique concentré. Après quinze heures, on neutralise la solution étendue par le carbonate de potassium : il se sépare une huile qui se prend en masse. Cristallisée plusieurs fois dans l'éther, elle donne des cristaux fondant à 159° ; il est probable que c'est l'amide de l'acide crotonique $C^4H^5-O-AzH^2$.

Quand on maintient le cyanure d'allyle pendant 1 à 2 heures dans un bain-marié chauffé à 50-60° avec l'acide chlorhydrique, on parvient ensuite à extraire, au moyen de l'éther, un acide peu stable qui est l'acide *monochlorobutyrique* $CH^3.CHCl.CH^2.CO^2H$.

Le nitrile qui bout à 176-178°, et auquel l'auteur donne le nom d'éthoxybutyronitrile avec la formule



a été mis en contact avec l'acide chlorhydrique pendant quinze heures, puis on a étendu avec de l'eau et on a traité par l'éther. La solution étherée donne après évaporation une masse cristalline fondant à 71°, qui est l'amide de l'acide éthoxybutyrique $C^6H^{11}O^2.AzH^2$.

Quand on chauffe le même nitrile 1 ou 2 heures avec l'acide chlorhydrique au bain-marie, on parvient à extraire l'acide éthoxybutyrique $C^6H^{12}O^3$.

La saponification par la potasse alcoolique ne donne pas de résultats nets.

M. B.

Réaction de l'acide hypochloreux sur l'acide acrylique ;
par M. P. MÉLIKOFF (1).

En faisant réagir l'acide hypochloreux sur l'acide acrylique, l'auteur est parvenu à préparer l'acide chlorolactique. L'acide hypochloreux fut ajouté en petit excès, et le mélange maintenu pendant 24 heures, dans un endroit frais et obscur. Par évaporation à sec, agitation du résidu avec de l'éther, et distillation, il a obtenu l'acide chlorolactique sous la forme d'un liquide épais et transparent.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2227.

Les chlorolactates de baryum, de calcium et de zinc sont des masses amorphes et déliquescentes, insolubles dans l'alcool.

Ces produits sont analogues à ceux qui dérivent de l'acide chlorolactique préparé avec l'acide glycérique et l'acide chlorhydrique.

Le dérivé amidé a été préparé par l'action de l'ammoniaque sur l'éther chlorolactique en tubes scellés, à 120°, évaporation de l'alcali en excès, préparation du sel de plomb, et décomposition de celui-ci par l'acide sulfhydrique. En concentrant, on obtient l'amide en longs prismes, que l'eau bouillante transforme en tables carrées. La composition et les propriétés de ces cristaux sont analogues à celles de la séricine (de la soie); il n'y a que la solubilité qui diffère. Des recherches ultérieures feront connaître les causes de cette différence.

V. P.

Sur la décomposition de l'acide mésoxalique par l'hydrogène sulfuré; par M. C. BETTINGER (1).

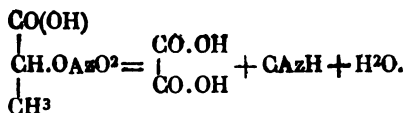
L'acide glyoxylique et l'acide pyruvique, traités par l'hydrogène sulfuré en présence d'oxyde d'argent, donnent les produits de réduction de leurs dérivés sulfurés. L'acide mésoxalique fournit, dans les mêmes conditions, de l'acide oxalique et les acides thioglycolique et thiodiglycolique.

La molécule de l'acide mésoxalique se dédouble d'abord en acide carbonique et en acide glycolique, qui se transforme, à son tour, en acide thioglycolique. La formation d'acide oxalique semble devoir être attribuée à une action secondaire.

J. R.

Sur l'oxydation spontanée de l'acide nitrolactique; par M. Louis HENRY (2).

Si l'on abandonne à lui-même l'acide nitrolactique, il se décompose rapidement en acides cyanhydrique, oxalique et eau.



Cette intéressante réaction peut être montrée dans les cours

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1956.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1937.

blics ; en effet, les cristaux d'acide oxalique se déposent intôt au fond de la liqueur, et l'odeur de l'acide cyanhydrique manifeste promptement. On chauffe légèrement la liqueur, is on y fait passer un courant d'air qu'on dirige dans une isivé de potasse. Il se forme une grande quantité de cyanure potassium, et on peut facilement reproduire les réactions caractéristiques de ce composé.

W. G.

Sur quelques dérivés de l'éther triéthylique de l'acide citrique ;
par M. J. CONEN (1).

Le procédé le plus commode pour préparer l'éther triéthylique l'acide citrique est le suivant : on met dans un grand vase poids aux d'acide citrique pulvérisé et d'alcool absolu, 300 grammes viron ; on place le vase dans l'eau froide et on y fait passer, peu peu, de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que les bulles ne soient as absorbées, ce qui dure environ 1 jour ou 1 jour $\frac{1}{2}$ pour la antité indiquée. On laisse le tout reposer 24 heures, puis on t passer un fort courant d'air pour chasser l'excès d'acide lorhydrique. On distille au bain-marie dans le vide; on se débaf- sse ainsi de l'excès d'alcool, de l'eau et de l'acide chlorhydrique i a pu rester. On agite le liquide restant avec son volume d'eau ur séparer l'acide citrique non attaqué ; on sépare l'éther au oyen d'un entonnoir à robinet, et on enlève au liquide aqueux ther citrique qu'il a pu dissoudre en le traitant par l'éther ordi- ire. L'éther étant chassé par la distillation, on obtient environ 350 375 grammes d'éther citrique, qu'on purifie par distillation dans vide. Cet éther bout aux températures suivantes, variant avec pression, comme l'indique le tableau suivant :

Sous la pression de 30 à 35 ^{mm} , il bout à 212-215°			
—	100	—	230-233°
—	200	—	253-255°
—	300	—	261-263°

C'est un liquide épais, incolore et inodore, d'une saveur amère, se solidifiant pas à — 8° ; sa densité à 20° est 1,1369, par rap- port à l'eau à 4°.

Comme contrôle, l'auteur a préparé cet éther en chauffant

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1653.

10 heures à 100°, en tubes scellés, du citrate d'argent avec de l'iodure d'éthyle. Il a obtenu un corps identique au précédent, de la formule



Éther tétra-éthylcitrique. — Lorsque, à 2 molécules d'éther triéthylcitrique, étendu d'éther ordinaire anhydre, on ajoute 1 molécule de sodium, par petites portions et dans un vase refroidi, on observe un dégagement d'hydrogène, et, lorsqu'on a chassé l'éther par la distillation, il reste une masse brune, pâteuse, dont l'auteur n'a pas déterminé la nature. A cette masse on ajoute 2 molécules d'iodure d'éthyle et on chauffe 3-4 heures au bain-marie. On verse le tout dans l'eau, qui dissout l'iodure de sodium, et on ajoute de l'éther qui facilite le dépôt de l'éther tétra-éthylcitrique.

Ce corps, purifié de la même manière que l'éther triéthylque, bout à 290°, sous la pression ordinaire, en se décomposant partiellement. La distillation dans le vide fournit un liquide huileux, jaune clair, d'une odeur agréable et d'une saveur assez amère, bouillant à 237-238°, sous la pression de 145-150^{mm}. Sa densité à 20° est 1,1022, par rapport à l'eau à 4°. C'est un corps à peine soluble dans l'eau. Il a pour formule $C^3H^4.(O.C^2H^5).(CO.O C^2H^5)^3$.

La saponification de cet éther par la potasse alcoolique fournit un acide présentant toutes les propriétés de l'acide citrique, et qui, neutralisé par l'ammoniaque et additionné de nitrate d'argent, donne du citrate d'argent.

Action du trichlorure et du perchlorure de phosphore sur l'éther citrique. — A la température ordinaire, il ne se produit pas d'action. On chauffe à 100°, en tubes scellés, pendant 10 heures, 1 molécule de trichlorure de phosphore et 3 molécules d'éther. Lorsqu'on ouvre les tubes, il se dégage du chlorure d'éthyle. On lave le contenu des tubes avec de l'eau et on distille dans le vide. Le corps obtenu, débarrassé par des lavages à l'eau de l'acide citrique qui y est mélangé, se décompose par l'ébullition à la pression ordinaire. Lorsqu'il est pur, il est presque incolore et inodore; sa densité est 1,1064; à 250^{mm} de pression, il bout à 250-253°. Les analyses semblent prouver que ce corps est de l'aconitate d'éthyle $C^3H^3.(CO.O C^2H^5)^3 = C^{12}H^{18}O^6$: c'est ce que montreront avec certitude des recherches ultérieures.

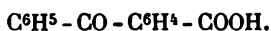
Le perchlorure de phosphore agit comme le trichlorure.

Sur les acides non saturés et polymérisés; par M. R. FITTIG (1).

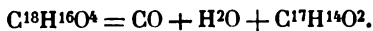
Parmi les acides non saturés, l'acide métacrylique se fait remarquer par la propriété de passer facilement, en se polymérisant, de l'état liquide à l'état solide. A chaque distillation, il se polymérise en partie, et même chauffé pendant un temps assez court en tubes scellés à 130°, sa transformation est complète : on obtient une masse dure, d'un aspect porcelanique, possédant un caractère acide, mais très faible. Dans l'eau froide, il se gonfle d'abord et paraît, après plusieurs jours, entièrement dissous; mais quand on filtre il reste une matière gélatineuse transparente qui, après dessiccation dans le vide, se présente sous l'aspect d'une masse blanche et cassante. Dans cet état, l'acide métacrylique offre une résistance très forte à la plupart des réactifs.

L'acide atropique se polymérise dans les mêmes conditions que l'acide métacrylique. L'oxydation de l'acide isatropique par l'acide sulfurique et le bichromate de potassium est très lente; il se forme une très petite quantité d'antraquinone, tandis que la majeure partie de l'acide se combine avec l'oxyde de chrome, pour former l'isatropate de chrome.

L'oxydation par l'acide acétique et l'acide chromique produit également de l'antraquinone en petite quantité, et comme produit principal un acide fondant à 127-128° : c'est l'acide ortho-benzoylbenzoïque



L'acide sulfurique réagit sur l'acide isatropique à la température ordinaire en produisant de l'oxyde de carbone. Quand le dégagement gazeux a cessé, on verse le mélange dans l'eau, où il se dissout. La solution, évaporée au bain-marie, laisse déposer des croûtes qui, recristallisées dans l'alcool, fondent à 156-157°. Ce corps, dont la composition répond à la formule $\text{C}^{17}\text{H}^{14}\text{O}^2$, est un acide monobasique résultant de la réaction :



Il se dédouble nettement à la distillation en acide carbonique

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1739.

et en un hydrocarbure $C^{16}H^{14}$ bouillant vers 320° . Quand on fait réagir l'acide sulfurique à 100° sur l'acide isotropique, il se dégage beaucoup plus d'oxyde de carbone. Après la réaction, on verse le produit dans l'eau; il se précipite une poudre blanche qui, cristallisée dans l'acide acétique, donne des prismes fondant à 258° avec décomposition. Ce corps est un acide sulfonique de la formule $C^{16}H^{12}SO^3$ ou $C^{15}H^{12}SO^3$. Il se dissout facilement dans une solution étendue de carbonate de soude. Cette solution qui reste limpide dans l'obscurité, se trouble sous l'influence de la lumière et laisse déposer un corps qui n'est plus un acide sulfonique, bien qu'il renferme du soufre. Ce corps cristallisé dans l'alcool fond à 193° .

Quand on distille l'acide isotropique, il passe de l'eau et au moins trois corps, un hydrocarbure $C^{16}H^{14}$ et deux acides, l'un $C^{17}H^{14}O^2$ fondant à 163° et l'autre $C^{17}H^{16}O^2$ liquide.

L'acide cinnamique se laisse aussi polymériser, mais avec perte d'acide carbonique : il se forme un acide monobasique de la composition $C^{17}H^{16}O^2$. On obtient cet acide quand on fait, pendant plusieurs heures, bouillir l'acide cinnamique dissous dans 4 à 5 parties d'acide acétique avec addition de $1/4$ à $1/2$ volume d'acide sulfurique, et plus facilement encore quand on fait bouillir l'acide cinnamique avec l'acide sulfurique étendu (1 vol. SO^4H^2 pour 1 $1/3$ vol. H^2O).

Il se forme en même temps un hydrocarbure dont la composition répond à la formule $C^{16}H^{16}$.

L'acide est une masse amorphe; à la distillation, il se décompose très peu.

L'hydrocarbure bout à $310-312^{\circ}$ et donne par oxydation de l'acide benzoïque.

M. B.

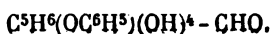
Synthèse du phénolglucoside et de l'hélléine; par M. MICHAEL (1).

Cette recherche montre que les glucosides sont bien des éthers mixtes dans lesquels le groupe aldéhydrique du glucose est intact, malgré la faiblesse de leur pouvoir réducteur.

Quantités équivalentes d'acétochlorhydrate (obtenu par

(1) *Comptes rendus*, t. 80, p. 855.

Colley, dans l'action du chlorure d'acétyle sur le glucose t. 14, 58) et de phénate de potassium ont été mélangées à froid et le mélange abandonné à lui-même pendant 12 heures. La solution collante, séparée du chlorure de potassium formé, a laissé un résidu solide, qui, après cristallisation dans l'eau chaude fond à 70°; il est assez soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante; l'action des acides faibles le dédouble en phénol et glucose. Sa solution aqueuse dévie le plan de polarisation à droite; il se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré et se sépare par addition d'eau; formule :



L'acétochlorhydrate et le salicylate de potassium donnent l'hélicine; même préparation que pour le précédent composé, mais la réaction doit être livrée à elle-même pendant trois jours. La formule du produit synthétique est celle de l'hélicine ainsi que toutes ses propriétés. J. C.

Formation de glucosides à plusieurs membres ;
par M. HUGO SCHIFF (1).

La synthèse de l'hélicine, réalisée par M. Michael (voir la note précédente), est venue confirmer l'hypothèse émise sur sa constitution par M. Schiff, hypothèse qui lui assignait la formule développée suivante :



L'acide amidobenzoïque (1.3) se dissout avec facilité dans la solution aqueuse et chaude d'hélicine; la liqueur se prend au refroidissement en une masse vitreuse et transparente, se redissout facilement dans l'eau chaude. Même par évaporation lente au-dessus de l'acide sulfurique la solution aqueuse de ce composé ne laisse déposer qu'une matière vitreuse, fluoescence, incolore; la solution alcoolique, au contraire le livre en flocons brillants et incolores; séchés à l'air, ils deviennent jaunes; ils fondent vers 142°.

Les analyses, tant de la matière amorphe que des cristaux, conduisent à la formule, $C^{13}H^{10}O^7, C^{17}H^{10}O^8Az$.

1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 12, p. 2032.

Ce corps résulte de l'union de l'hélicine et de l'acide amidobenzoïque molécule à molécule et sans perte d'eau ; chauffé avec de l'anhydride acétique, il donne les dérivés acétylés de ses constituants. Chauffé avec des acides étendus il se dédouble en glucose, acide amidobenzoïque et un aldéhyde-phénol ; il présente donc le curieux exemple d'un corps se scindant en trois autres avec fixation d'une seule molécule d'eau. L'auteur rapproche ce fait du dédoublement analogue que subit la phlorizine sous les mêmes influences : on sait qu'elle donne du glucose, un oxyacide et un phénol. On obtient des glucosides à trois membres, entièrement analogues au précédent et bien cristallisés, avec les acides amidocuminique et amidosalicylique.

Voici les détails d'opération : on dissout l'hélicine (une molécule en centigrammes) dans 10^{cc} d'eau de lessive de soude normale, et on y ajoute la solution aqueuse d'une molécule (en centigrammes) du chlorure de l'acide amidé.

La combinaison cherchée se dépose en petits cristaux, au bout d'un certain temps, dans le cas du dérivé salicylique ; on exprime ces cristaux, on les débarrasse d'une petite quantité de chlorure de sodium par une nouvelle cristallisation dans l'alcool fort. La combinaison cuminique reste incolore par la dessiccation.

Le dérivé salicylique qui, dans le liquide, était déjà jaunâtre, rougit lorsqu'on le sèche ; il est assez soluble dans l'eau et donne encore avec les sels de fer la coloration violette. Formules des dérivés :

Dérivé cuminique : $C^{13}H^{16}O^7, C^{10}H^{13}O^2Az.$

Dérivé salicylique : $C^{13}H^{16}O^7, C^7H^7O^3Az.$

Entre l'hélicine et les acides amidés de la série grasse (glycocolle, leucine, tyrosine) M. Schiff n'a pas pu encore obtenir de combinaison directe et sans recourir aux agents déshydrants.

L'hélicine et les acides amidés (même alors ceux de la série grasse) peuvent être combinés indirectement par l'interposition de l'acide sulfureux. Quand on traite une solution aqueuse d'un de ces corps amidés, saturé d'acide sulfureux, par de l'hélicine, cette dernière se dissout en grande quantité, le liquide devient épais ; il ne se prend que difficilement en une masse cristalline après un séjour de plusieurs semaines.

J. C.

Sur la glycyrrhizine ; par M. J. HABERMANN (1).

L'auteur commence par un historique très détaillé des travaux IM. Vogel, Lade, de Gorup-Besanez et Roussin. Tandis que Gorup-Besanez envisage la glycyrrhizine comme un glucoside, 1869, M. Lade, et plus récemment M. Roussin, ont trouvé elle constitue un acide qui est contenu dans la racine de réglisse sous la forme de sel ammoniacal. Lade lui-même a assigné la formule $C^{18}H^{32}O^6 + H^2O$, mais il a constaté cependant qu'on n'aurait jamais l'obtenir exempt de l'azote.

L'auteur a repris cette étude et s'est servi, comme point de départ, du produit commercial, désigné sous le nom de glycyrrhizine ammoniacale. Ce produit a été purifié par une série de cristallisations dans l'acide acétique et dans l'alcool, et obtenu finalement sous la forme de lamelles peu colorées (voir la notice citée, t. 29, p. 272). L'analyse de ces cristaux a conduit à la formule brute $C^{23}H^{33}AzO^9$. Mais un examen plus approfondi a fait qu'ils constituent le sel ammoniacal $C^{44}H^{62}AzO^{18}(AzH^4)$; il ressort d'un dosage de l'ammoniaque par le chlorure de cobalt. Ainsi, la moitié de l'azote de ce corps est sous la forme d'ammoniaque, tandis que l'autre entre dans la constitution de la glycyrrhizine.

Le glycyrrhizate d'ammonium ci-dessus est un sel acide. Le sel neutre $C^{44}H^{60}AzO^{18}(AzH^4)^2$, s'obtient en évaporant dans le vide, sur l'acide sulfurique, la solution alcoolique du sel neutre, saturée d'ammoniaque : c'est une masse gommeuse, très soluble dans l'eau et dans l'alcool ordinaire, à peu près insoluble dans l'alcool absolu; ses solutions sont précipitées par les sels alkalis.

Le sel de potassium neutre, $C^{44}H^{60}AzO^{18}K^2$, se précipite en fines résineux, lorsqu'on ajoute de l'alcool absolu à une solution concentrée alcoolique du sel d'ammonium acide, additionnée de potasse. Si l'on dissout ce sel dans l'acide acétique dilué, on obtient, par le refroidissement, de petits cristaux blancs, incolores : c'est le sel acide $C^{44}H^{62}AzO^{18}K$. Ce sel possède une saveur sucrée, qui dépasse en intensité celle de toutes les substances connues. Traité par l'eau froide, il se gélatinise; il se

dissout dans l'eau bouillante, et la solution se prend en une gelée compacte par le refroidissement.

Le sel de baryum ($C^{44}H^{60}AzO^{18}$) $^2Ba^3$ est un précipité amorphe blanc, qu'on obtient en ajoutant de l'eau de baryte, puis de l'alcool, à la solution alcoolique chaude du sel acide d'ammonium.

Le sel de plomb ($C^{44}H^{60}AzO^{18}$) $^2Pb^3$, est une masse gommeuse, jaune, friable, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

L'acide glycyrrhizique est obtenu en décomposant à 100° le sel de plomb, délayé dans l'eau, par H^2S , et en filtrant après avoir ajouté au liquide un blanc d'œuf battu, pour faciliter la filtration.

Il reste, après l'évaporation de la liqueur filtrée, sous la forme d'une masse brune, ressemblant à l'albumine. Au contact de l'eau froide, il se gonfle sans se dissoudre; il est soluble dans l'eau bouillante, et sa solution est visqueuse. Il est à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il décompose les carbonates et réduit le tartrate cupropotassique. Son analyse conduit à la formule $C^{44}H^{63}AzO^{18}$.

ED. W.

**Recherches sur les dérivés du goudron animal ;
par M. H. WEIDEL (1).**

I, PICOLINE.

L'auteur, après avoir fait ressortir les liens de parenté étroits des alcaloïdes naturels avec la série pyridique et rappelé le peu de rendement des méthodes synthétiques, a entrepris de préparer les bases de la série susdite en grand, pour pouvoir étudier leurs propriétés et fixer leur constitution.

Dans ces recherches, 1400 kilogrammes de goudron ont été mis en œuvre, et, bien entendu, les premiers traitements ont été faits dans les usines.

On distille ces goudrons entre 80 et 250°; il se dégage de l'ammoniaque et, avec les portions élevées, il se forme du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque qui obstruent les réfrigérants. Ce premier produit doit subir un fractionnement préalable par lequel on divise les produits huileux en parties bouillant à 80-120°, 120-200°, 200-250°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 42, p. 1989.

Les huiles résultant de ces opérations sont agitées avec de l'acide sulfurique étendu de 30 parties d'eau, afin de dissoudre les bases; en même temps, il se dégage de fortes quantités de CO^2 , C_2H_4 et H^2S , tandis que la masse se colore en rouge brun.

Pour la présente recherche, on sépare les solutions acides, on les évapore à l'ébullition, ce qui résinifie le pyrrol en partie et fait cristalliser du sulfate d'ammoniaque; on décompose les chlorhydres bruns par la potasse, on sèche sur cet alcali, puis on distille. Il faut reprendre encore ce produit distillé par l'acide chlorhydrique pour résinifier ou évaporer les dernières traces de pyrrol, puis régénérer les bases. Pour 1400 kilogrammes, on obtient 18 litres de ces dernières bouillant de 95 à 250°.

La séparation des termes de la série contenus dans ce mélange s'effectue par un fractionnement rigoureux de cinq en cinq degrés. La *pyridine* seule, qui présente une grande stabilité en présence des agents oxydants, peut être obtenue complètement pure avec une facilité relative.

Pour isoler la picoline, on prend ce qui passe de 130 à 145° et, sans avoir pu resserrer le point d'ébullition au delà de 183-139°, on constate que le corps obtenu entre ces limites écartées a rigoureusement la composition et la densité de vapeur de la *picoline*: d'où l'on conclut qu'il y a deux *picolines* isomériques dans le goudron. En effet, par oxydation, on obtient deux acides différents.

L'auteur, cherchant à préparer, avec sa picoline pure, l'acide *dicarbopyridique* que Dewar avait obtenu, disait-il, en oxydant la picoline, n'a obtenu que deux acides *monocarbopyridiques*. La picoline de Dewar renfermait évidemment de la *lutidine* qui, portant deux méthyles sur l'anneau pyridique, peut naturellement donner un acide dicarboxylé.

La préparation des acides *monocarbopyridiques* par oxydation de la picoline se fait de la façon suivante: on traite au réfrigérant ascendant 50 grammes de picoline par 180 grammes de permanganate de potassium et 4500 grammes d'eau à l'ébullition; on surveille la réaction pour la modérer au besoin. Après refroidissement de la liqueur décolorée, on filtre, puis on distille. Le produit renferme environ 9 grammes de picoline échappée à la réaction. Le liquide resté dans la cornue avec l'eau de lavage du bioxyde de manganèse du filtre est évaporé au bain-marie dans un courant d'acide carbonique. Les produits d'oxydation de

200 grammes de picoline sont ainsi amenés à deux litres de liquide environ ; on neutralise alors par l'acide sulfurique pour précipiter le potassium excédant à l'état de sulfate, on évapore à consistance de sirop, puis on épuise par l'alcool absolu. Les liquides alcooliques distillés laissent une masse d'aiguilles et de lamelles : ce sont des sels potassiques.

La séparation des cristaux ci-dessus se fait à l'aide d'une solution pas trop étendue d'acétate de cuivre à 70°, qu'on verse dans la solution aqueuse de ces cristaux ; les liqueurs se colorent en « bleu céleste ». Par ce moyen, il se forme un précipité d'aiguilles et de lamelles violettes (A) qu'on sépare par le filtre de l'eau-mère (B), qui donne encore, par évaporation, une petite quantité de (A) ; après quoi on l'additionne d'un peu d'acide acétique et d'une nouvelle dose d'acétate de cuivre qui provoque, à l'ébullition, le dépôt d'un précipité bleu-verdâtre (C), qu'on augmente encore un peu par évaporation de son eau-mère.

On fait cristalliser le sel (A) dans l'eau plusieurs fois pour le séparer d'un peu de sel (C), puis on le décompose par H^*S à l'ébullition et en présence du noir animal pour rassembler le sulfure de cuivre. Après une nouvelle cristallisation, l'acide *picolique* est pur. Sa formule est $\text{C}^6\text{H}^3\text{AzO}^2$.

L'acide picolique se présente sous la forme d'un amas de fines aiguilles prismatiques solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone. L'éther ne l'enlève pas à ses solutions aqueuses, par conséquent.

L'acide picolique fond à 134°,5-136° et se sublime ; il est anhydre, inodore et d'un goût légèrement amer. Les sels de plomb et d'argent le précipitent ainsi que l'acétate de cuivre.

Picolate de potassium, $\text{C}^6\text{H}^4\text{K}^1\text{AzO}^2$. — Fines aiguilles.

Picolate d'ammonium, $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzH}^4)\text{AzO}^2$. — S'obtient en neutralisant l'acide par de l'ammoniaque ; il se dépose en gros cristaux tabulaires et tricliniques $m/t = 80^\circ 33'$, $p/m = 87^\circ 34'$.

Picolate de calcium, $(\text{C}^6\text{H}^4\text{AzO}^2)^2\text{Ca}$. — Résulte de l'action du carbonate calcique sur l'acide ; il est en fines aiguilles blanches qui, une fois formées, sont peu solubles dans l'eau. Ce sel renferme de l'eau de cristallisation qu'il perd à 160°.

Sel de baryum. — Moins soluble que le précédent. C'est un sable cristallin. Séché à 160°, il est anhydre ; autrement, il renferme $1/2 \text{H}^2\text{O}$.

Sel de magnésium $(C^6H^4AzO^2)^2Mg + H^2O$. — Gros prismes clinorhombiques.

Sel de cadmium $(C^6H^4AzO^2)^2Cd$. — Agrégat de paillettes cristallines d'un goût sucré.

Sel de cuivre $(C^6H^4AzO^2)^2Cu$. — Se prépare directement à l'aide du carbonate de cuivre, ou par double décomposition avec l'acétate de ce métal. C'est un sel bleu-violet à reflets métalliques, qu'on peut obtenir en gros cristaux par refroidissement lent de sa solution. Il est fort peu soluble et anhydre.

L'acide picolique peut s'unir aux acides minéraux énergiques ainsi qu'aux chlorures de platine et d'or.

Chlorhydrate d'acide picolique $C^6H^5AzO^2 + HCl$. — On le prépare en évaporant sous une cloche à acide sulfurique une solution d'acide picolique dans l'acide chlorhydrique concentré. Ce sont de gros prismes orthorhombiques perdant rapidement leur éclat à l'air.

Chloroplatinate d'acide picolique $(C^6H^5AzO^2, HCl)^2PtCl^4 + H^2O$. — Il se prépare par addition de chlorure de platine à une solution concentrée d'acide picolique dans l'acide chlorhydrique; on laisse évaporer lentement. Clinorhombique. Rapport des axes :

$$1,4468 : 1 : 2,0408.$$

Distillation sèche du picolate de calcium. — 30 grammes de ce sel distillé avec quatre fois son poids de chaux ont donné 13 grammes de produit; ce dernier bout presque tout entier à 115-116°, c'est de la pyridine; en même temps il se forme un peu de dipyridine $C^{10}H^{10}Az^2$ solide.

Action de la potasse alcoolique. — En tube scellé à 240°, la décomposition est complète; il se fait de la pyridine et de l'acide carbonique.

Action de l'amalgame de sodium. — On traite le picolate de sodium par cet amalgame tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. On concentre la liqueur dans un courant d'acide carbonique, puis on la sature de ce gaz qui précipite la soude; après évaporation, on épuise par l'alcool le résidu qu'il faut encore transformer en sel plombique par le sous-acétate de plomb. Le sel plombique, décomposé par H^2S , donne finalement un sirop qui, à la longue, laisse déposer des aiguilles très déliquescentes du nouvel acide.

Cet acide, peu soluble dans l'éther, précipite l'acétate de plomb et réduit les sels d'argent; chauffé sur une lame de platine, il

répand une odeur de papier brûlé; il fond vers 85°. Sa formule est $C^6H^8O^3$, ce qui indique comme équation de formation :



L'acide non azoté, ainsi préparé, répond à la formule d'un *acide oxysorbique*.

Sel de calcium, $(C^6H^7O^3)^2Ca$. — Obtenu au moyen de l'acide et du carbonate de calcium; après évaporation, on précipite la solution par l'alcool. Il est pulvérulent. On a aussi obtenu les sels de baryum et de cadmium; les autres sont déliquescents.

ACIDE NICOTIANIQUE, $C^6H^5AzO^2$. — Le précipité (C) obtenu primitivement par l'acétate de cuivre, décomposé par H^2S et traité comme dans le cas de l'acide picolique, fournit un acide moins soluble dans l'eau que l'acide picolique et répondant à la même formule. Il a été trouvé identique avec l'acide nicotianique de M. Laiblin. Cet acide fond à 228-229° et cristallise en aiguilles sans éclat.

Sel calcaire, $(C^6H^4AzO^2)^2Ca + 5H^2O$. — Obtenu directement.

Chloroplatinate d'acide nicotianique $(C^6H^5AzO^2, HCl)^2PtCl^4$. — L'angle du prisme clinorhombique est identique à celui trouvé par M. Laiblin. Rapport des axes : 1,6233 : 1 : 1,8251.

Chlorhydrate d'acide nicotianique $C^6H^5AzO^2, HCl$. — Se prépare comme celui d'acide picolique, mais il ne devient pas opaque à l'air. Il est en cristaux clinorhombiques. $\nu/\mu = 80^{\circ}38'$, $\nu/\mu = 96^{\circ}28'$, $\mu/\mu = 87^{\circ}10'$ sont les angles lus au goniomètre.

L'oxydation de la picoline a donné 36 % d'acide picolique et 44 % d'acide nicotianique, ce qui démontre l'existence de deux picolines isomériques et leur transformation en acides correspondants par l'oxydation régulière de leur méthyle qui, d'après la formule annulaire de Körner, peut occuper trois positions par rapport à l'azote et donner autant d'isomères :



L'auteur, en fractionnant le mélange de picolines est parvenu à obtenir une α -picoline bouillant à 133°,9 et une β -picoline passant à 140°,1. On ne peut obtenir ces bases pures par le fractionnement, aussi, pour fixer ces points d'ébullition, a-t-on

transformé les produits fractionnés en sels de platine, qu'on a purifiés par cristallisation et d'où l'on a régénéré les bases. Le chloroplatinate d' α -picoline est moins soluble que celui de β -picoline ; il cristallise en prismes clinorhombiques souvent modifiés sur l'angle e , répondant à la formule $(C^6H^7Az, HCl)^2PtCl^4 + 1/2 H^2O$. L' α -picoline n'a pas de pouvoir rotatoire et donne, par oxydation, de l'acide picolique pur.

Le chloroplatinate de β -picoline est en gros cristaux orthorhombiques, d'une couleur de bichromate et renfermant, comme le précédent, une demi-molécule d'eau. Par l'action de la potasse, on régénère de ce chloroplatinate la β -picoline qui, par oxydation, donne de l'acide nicotianique pur. La β -picoline a un faible pouvoir rotatoire (1° pour 20^{cm} de liquide).

La comparaison cristallographique des chloroplatinates de ces deux bases avec celui, de même formule, obtenu avec la picoline synthétique de Baeyer (par l'acroléine-ammoniaque) montre qu'ils ne sont pas identiques, et que la picoline de Baeyer est la troisième base prévue par la théorie.

A. Z.

Recherches sur les dérivés du goudron animal ; par MM. H. WEIDEL et G.-L. CIAMICIAN (1).

II. PRODUITS NON BASIQUES.

La matière première de ce travail est le goudron d'os débarrassé, par des traitements à l'eau acidulée, de tous les produits basiques qui ont servi à une étude antérieure. (Voir la note précédente.)

Ces produits ont été divisés en trois parties par le fractionnement :

1 ^{re} partie	bouillant entre	98° et 150°
2 ^e	—	150° et 220°
3 ^e	—	220° et 360°

1^{re} Fraction.

Les huiles bouillant entre 98 et 150° sont traitées, dans une cornue en cuivre, par de la potasse qui provoque un abondant

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 12, p. 66.

dégagement d'ammoniaque. Quand le dégagement gazeux a cessé, on traite la masse par l'eau qui donne une solution alcaline (A) et une huile non attaquée. La solution alcaline, traitée par un courant de vapeur d'eau, donne, outre un produit huileux, une solution aqueuse (B).

Les huiles réunies, distillées dans la vapeur d'eau, fournissent un produit peu coloré (C) qu'on divise en deux parts : l'une (D), bouillant entre 110 et 130° ; l'autre (E) bouillant de 130 à 180°.

La solution potassique (A), séparée des produits noirs par filtration, concentrée, sursaturée par l'acide sulfurique et distillée dans la vapeur d'eau, a fourni un mélange d'acides gras. Ces acides ont été caractérisés comme acides *propionique*, *butyrique normal*, *valérianique normal* et *isocaproïque*, par le fractionnement de leurs éthers éthyliques qu'on a ensuite saponifiés, et par la préparation des sels de chaux, qui, pour les sels normaux, renferment une molécule d'eau de cristallisation.

Ces acides n'existent pas en nature dans le goudron d'os, mais résultent de l'action de la potasse sur les *nitriles* correspondants que celui-ci contient.

La solution aqueuse (B) renferme la *valéramide normale*, fusible à 114-116°. Elle est en petite quantité, car sur 40 kilogrammes que pesait la première fraction d'huile, on n'en a retiré que 20 grammes.

La masse huileuse (C) est en partie résinifiable par les acides.

La fraction de cette masse désignée par (D) et passant entre 110 et 130°, se résinifiant encore plus fortement par les acides, est fractionnée; on a ainsi du *toluène* bouillant à 111°, après purification par les acides, qui convertissent les impuretés en résine, et de l'*éthylbenzine* bouillant à 134° et fournissant par oxydation de l'acide benzoïque. La partie la plus abondante du produit est le *pyrrol*.

Le pyrrol avait été purifié par Anderson par des lavages à l'eau qui dissolvait les bases pyridiques et, ainsi saturée, de notables quantités de pyrrol, ce qui explique les faibles rendements obtenus par ce savant. La transformation en dérivé mercurique, qui réussit bien d'abord, donne, de quelque façon qu'on la traite, du rouge de pyrrol. Les auteurs se sont arrêtés au dérivé potassé du pyrrol comme moyen de purification.

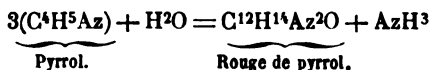
Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, on introduit la fraction (D) qu'on chauffe, puis on ajoute par morceaux du

potassium qui se combine ; après refroidissement, on lave *rapidement* à l'éther sec le pyrrol potassé, après quoi on le décompose par l'eau, ce qui régénère le pyrrol et produit de la potasse ; on distille dans la vapeur, on sèche l'huile qui passe sur de la potasse fondue, puis on rectifie.

Le pyrrol pur bout entre 126 et 127° ; à 126°,2, sous une pression de 746^{mm},5. Sa densité est 0,9752 à 12°,5. C'est un liquide qui, récemment distillé, est incolore, très réfringent et d'une odeur d'abord chloroformique, puis piquante. Il se colore peu à peu, finit par brunir complètement et, sauf ces constantes physiques, a toutes les propriétés qu'Anderson lui a assignées.

Formule : C⁴H⁵Az. Densité de vapeur : 33,57.

L'équation par laquelle Anderson représentait la transformation du pyrrol sous l'influence de l'eau en rouge de pyrrol, et la formule de ce dernier sont exactes.



Quant à l'acide qui, d'après Goldschmiedt (t. 9, p. 276.), résulte de l'action de l'oxyde d'argent sur le pyrrol, les auteurs n'en ont eu qu'un rendement insignifiant.

La fraction huileuse (E) renferme deux hydrocarbures C¹⁰H¹⁶ et un carbure C⁹H¹⁴. On commence par résinifier le pyrrol par l'action de l'acide chlorhydrique en vase clos, puis on traite par la potasse pour décomposer les nitriles, enfin on fractionne.

Le produit bouillant à 153°,5 est le carbure C⁹H¹⁴ ; sa densité de vapeur est 61,4 ; par oxydation, il donne de l'acide *isophtalique*. C'est là, sans doute, un *métadihydroéthyltoluène* homologue du carbure C⁸H¹², tiré par Piccard de l'acide cantharique (t. 33, p. 276).

A 165°,5, sous une pression de 748,8^{mm}, passe un carbure C¹⁰H¹⁶, inactif, ne formant pas de chlorhydrate, donnant, par la réaction du brome et de l'aniline, un cymène C¹⁰H¹⁴, bouillant à 174-175°, comme celui du thérébenthène, mais capable de produire, par oxydation, de l'acide *isophtalique*. Ce serait un *métadihydrométhyleumène*.

Enfin, à 172°,2, sous la pression 748,5^{mm}, passe un carbure C¹⁰H¹⁶, isomérique avec le précédent et donnant comme lui de l'acide *isophtalique* par oxydation.

Cette première fraction des goudrons d'os représente 10 ou 15 % du goudron brut ; elle renferme 60 % de pyrrol, 20 % de nitriles et autant d'hydrocarbures. Les auteurs en avaient 40 kilogrammes.

2° Fraction.

Cette fraction est soumise au même traitement que la précédente. On trouve, dans les solutions alcalines semblables, de l'acide caproïque normal bouillant à 205° et du phénol.

La portion huileuse du traitement se divise en fractions (D') bouillant à 140-180°, (E') bouillant à 180-210°. On y trouve des homologues du pyrrol.

La fraction (D'), soumise exactement au traitement par le potassium décrit pour le pyrrol et fractionnée, donne un corps entrant en ébullition à 145°,5, et dont la densité de vapeur est 40.5 ; c'est l'homopyrrol présentant, à l'intensité près, les réactions du pyrrol.

Cet homopyrrol n'est pas identique avec le méthylpyrrol C^5H^7Az , obtenu par Ch. Bell, dans la distillation sèche du mucate de méthylamine (t. 30, p. 360.), car ce dernier bout à 112° et, d'après sa préparation, renferme un groupe méthyle lié à l'azote, tandis que celui des auteurs, pouvant, par l'action prolongée de l'acétate de sodium et de l'anhydride acétique, donner un dérivé acétylique, renferme un groupe $=AzH$ et porte le méthyle sur le carbone.

On a préparé sur 10 grammes le dérivé



Le reste de la fraction (D') bout à 165°. On peut le considérer provisoirement comme du diméthylpyrrol. C'est un liquide insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther ; son odeur est piquante. Comme ses homologues précédents, il donne une combinaison chloromercurique, mais les acides ne l'attaquent pas si énergiquement ; ils donnent toutefois un dérivé résineux brun-rouge.

Le diméthylpyrrol renferme, comme le précédent, $=AzH$, car il forme un dérivé acétylique $C^4H^3(CH^3)_2AzC^2H^3O$, qui ne se solidifie pas à -20° . Les rendements sont assez faibles, car ce dérivé se résinifie.

Au-dessus de 165°, il passe encore des produits qui, sans doute, renferment des pyrroles homologues.

La fraction (E') contient de la *naphthaline* et deux hydrocarbures homologues du corps $C^{10}H^{16}$ déjà mentionné, donnant comme lui de l'acide isophtalique par oxydation, et ne formant pas de combinaison avec l'acide chlorhydrique.

Tous deux ont pour formule $C^{14}H^{18}$; l'un bout à 182°, est fort réfringent et sent l'essence de citron; l'autre bout à 202° et sent la mélisse.

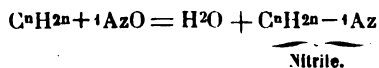
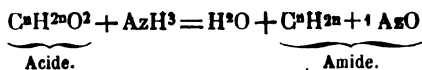
La 2^e fraction représente de 20 à 25 % du goudron primitif. Le capronitrile est le produit principal; les homopyrroles et les hydrocarbures forment ensemble la moitié du produit.

3^e Fraction.

La plus forte partie du goudron animal (60 à 70 %) bout au delà de 250°. A partir de cette température, il convient de distiller la matière par portions relativement petites dans des cornues en verre, car les cyanhydrate et carbonate d'ammoniaque qui se dégagent peuvent faire éclater le réfrigérant.

Les produits sont lavés à l'eau acidulée, puis chauffés avec de la potasse solide, qui provoque un abondant départ d'ammoniaque. On obtient ainsi un savon potassique qui, décomposé par les acides, donne un corps semi-cristallin, qu'on filtre à la trompe et qu'on presse finalement. Les gâteaux, ainsi que d'autre part les acides liquides, ont été séparés par précipitation [fractionnée à l'aide de l'acétate de magnésium. Les acides *palmitique*, *stéarique* et *caprique* composaient pour la plus grosse part ce mélange. Cette troisième fraction renferme 30 % d'acide palmitique et 10 % d'acide stéarique.

Dans la distillation sèche des os, on trouve en présence des acides gras et de la gélatine. Les auteurs ont constaté que les nitriles résultent de l'action de l'ammoniaque fournie par la gélatine sur les acides gras à haute température, selon les équations :



Pour cela, ils ont fait passer dans un long tube chauffé au rouge de la vapeur d'acide caproïque normal et de l'ammoniaque et ont obtenu le nitrile correspondant, sans traces de pyridine ni de pyrrol.

Par la distillation sèche de la gélatine pure, au contraire, on n'a pas trace de nitriles, mais, outre l'ammoniaque, la méthylamine, etc., on trouve dans les huiles distillées du pyrrol; en même temps, on trouve un corps azoté, cristallisé, insoluble dans l'alcool et dans l'eau, qui n'a pas été trouvé dans le goudron d'os et dont les auteurs font l'étude. Pas de bases pyridiques.

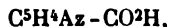
Les bases pyridiques du goudron doivent donc provenir de la réaction de l'ammoniaque et de la méthylamine de la gélatine sur l'acroléine fournie par la glycérine des corps gras, conformément à une observation de Baeyer.

En résumé, le goudron d'os renferme en abondance : les *nitriles butyrique, valérianique, caproïque, isocaproïque, caprique, palmitique, stéarique*; du pyrrol, de l'*homopyrrol*, du *diméthylpyrrol*, des *carbures* C^9H^{14} , $C^{10}H^{16}$, $C^{11}H^{18}$.

On trouve en moindre quantité : la *pyridine*, la *picoline*, la *lutidine*, la *quinoléine*, le *phénol*, le *propionitrile*, la *valéramide*, le *toluène*, l'*éthylbenzine* et la *naphtaline*. A. E.

Sur les trois acides monocarbopyridiques et sur l'acide tricarbopyridique; par M. Zd.-H. SKRAUP (1).

D'après M. Weidel, interprétant la formule de Koerner, il peut exister trois acides monocarbopyridiques isomériques. Jusqu'à ce jour, on n'en connaissait que deux : l'acide nicotianique

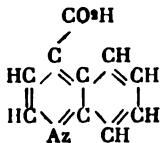


fusible entre 228° et 229° et l'acide picolinique de Weidel de même formule, mais fusible à 134°,5-136°. L'auteur, en décomposant partiellement par la chaleur les acides plus carboxylés, comme l'acide tricarbopyridique ou oxycinchoméronique, a obtenu le troisième acide monocarbopyridique prévu; celui-ci fond à 305°.

Il convient de rappeler maintenant qu'en oxydant la cincho-

1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2331.

nine par l'acide chromique on obtient de fortes quantités (50 %) d'acide cinchoninique, qui n'est autre chose que de l'acide monocarboquinoléique fournissant de la quinoléine par distillation calcaire :



Acide monocarboquinoléique.

En même temps, il se forme un acide sirupeux, et des acides carbonique et formique.

L'acide monocarboquinoléique n'est plus facilement attaqué par l'acide chromique, mais on peut l'oxyder par le permanganate de potassium; on obtient ainsi, outre de petites quantités d'acide oxalique, un mélange d'acide carboquinoléique non attaqué et d'acide oxycinchoméronique de Weidel qui n'est autre que l'acide *tricarboxyridique*. Ce mélange, inséparable par cristallisation simple, donne des sels de cuivre faciles à séparer.

L'acide tricarboxypyridique donne les trois séries de sels possibles. Parmi les sels les plus caractéristiques, on trouve le sel diargentique $C^8H^3Ag^2AzO^6 + H^2O$ et les sels mono- et dicuivriques; le sel calcaire donne de la pyridine par distillation sèche.

Le perchlorure de phosphore attaque l'acide tricarboxypyridique : il se forme un chlorure bouillant sans décomposition sous pression réduite et régénérant l'acide primitif par l'action de l'eau.

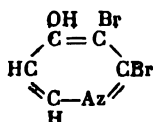
En chauffant l'acide tricarboxypyridique avec précaution jusqu'à son point de fusion, on le décompose avec dégagement d'acide carbonique, et par des cristallisations, on peut séparer facilement des cristaux grenus d'acide *monocarboxypyridique* fusible à 305°, et capable de se sublimer sans fondre; chauffé avec de l'acétate de cuivre dissous dans l'eau, il donne un sel vert.

Dans cette réaction, il se fait un peu d'acide dicarbopyridique; ce dernier, qui présente peu de différence avec l'acide cinchoméronique de Weidel, peut s'obtenir quantitativement en séchant à 125°, pendant deux heures, l'acide tricarbopyridique. A. E.

**Transformation de la pipéridine en pyridine ;
par M. W. KOENIGS (1).**

Les alcaloïdes du quinquina, la nicotine et la berbérine ayant déjà fourni uniformément des dérivés pyridiques, l'auteur a essayé d'arriver à la pyridine par oxydation de la pipéridine $C^5H^{11}Az$.

En oxydant le chlorhydrate de pipéridine à 200-220°, en solution aqueuse concentrée par un excès de brome, M. Hofmann (t. 33, p. 280), a déjà obtenu un corps de la formule $C^5H^3Br^2AzO$ qu'il considère comme de la dibromoxypyridine :



Les solutions acides de pipéridine résistent généralement à la plupart des oxydants. L'acide azotique et le mélange chromosulfurique ne réagissent que lorsqu'ils sont concentrés. Le permanganate décompose les solutions pipéridiques sans donner de pyridine. On a de meilleurs résultats en prenant pour une molécule de pipéridine six molécules d'oxyde d'argent et en chauffant pendant 24 heures au réfrigérant ascendant et en solution aqueuse. Dans ce cas, on observe un miroir de réduction et il se forme un peu de pyridine ainsi qu'un acide non encore étudié. Par une longue oxydation, on obtient de l'acide cyanhydrique.

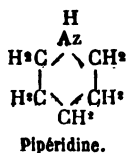
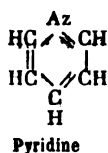
Le meilleur moyen de transformer la pipéridine en pyridine consiste à chauffer la première de ces bases avec un excès d'acide sulfurique concentré, vers 300°, jusqu'à ce qu'une prise d'essai sursaturée par de la soude, ne sente plus que la pyridine. Pour 10 grammes de pipéridine, ce résultat est atteint au bout de sept heures. L'acide sulfurique fonctionne ici comme oxydant et de l'acide sulfureux se dégage. Le produit de la réaction est sursaturé par la soude ; on enlève les bases par l'éther et on les traite par une solution de permanganate, afin de détruire la pipéridine échappée à la réaction, puis on transforme en chloroplatinate ; celui-ci répond alors à la formule.



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2341.

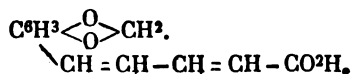
La solution alcaline d'où on a retiré les bases contient une quantité considérable d'un acide non étudié, sans doute un acide sulfoné de la pyridine ou de la pipéridine.

D'après ces recherches, l'auteur considère la pipéridine, base secondaire, comme dérivant de la pyridine, base tertiaire, par la fixation d'atomes d'hydrogène sur les lacunes de l'anneau pyridique.



Ces atomes d'hydrogène peuvent être enlevés pour revenir à la base génératrice. Cette formule annulaire de la pipéridine explique comment l'acide chlorhydrique en solution saturée ne réagit pas même à 300° sur la pipéridine.

La pipérine $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{AzO}^3$ est à l'heure présente l'alcaloïde dont la constitution probable est le mieux connue : en effet, par l'action de la potasse, elle se dédouble nettement en acide pipérique et pipéridine, tous deux connus, l'acide pipérique étant d'après Fittig :



A. E.

Sur les acides carbopyridiques ; par MM. S. HOOGEWERFF et W. A. van DORP (1).

Les auteurs ont déjà signalé dans une précédente communication (t. 33, p. 93.), la formation d'un acide dicarbopyridique par l'action d'une température de 185-190° sur l'acide tricarbopyridique provenant de l'oxydation des alcaloïdes du quinquina. A cette température, on représente la réaction par l'équation suivante :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 81.

Faiblement soluble dans l'eau bouillante, l'acide dicarbopyridique se dépose de ce véhicule en aiguilles anhydres, fusibles à 250° avec perte d'acide carbonique. Cet acide se dissout mal dans l'alcool, encore moins dans l'éther et dans la benzine ; il ne donne pas de coloration avec le sulfate de fer. Traité par la chaux, il fournit de la pyridine.

Cet acide dicarbopyridique, par ses propriétés et par celles de ses sels, peut être considéré comme identique à l'acide primitivement découvert par M. Weidel et appelé cinchoméronique par cet auteur, qui, plus tard lui assigna sa vraie constitution.

Dicarbopyridate de baryum, $C^7H^3AzO^4Ba + 1\frac{1}{2}H^2O$. — Se prépare par double décomposition, car il est peu soluble ; à 200-210° il devient anhydre.

Sel de calcium, $C^7H^3AzO^4Ca + 3\frac{1}{2}H^2O$. — On l'obtient comme le précédent ; il est plus soluble et cristallise en jolis prismes perdant leur eau à 200-210°.

Sels d'argent, $C^7H^3AzO^4Ag^2$. — C'est un précipité blanc anhydre ; dissous dans l'eau avec quelques gouttes d'acide azotique, il forme un sel acide cristallin $C^7H^4AzO^4Ag$.

L'acétate de cuivre donne avec l'acide dicarbopyridique un trouble qui s'accroît à chaud ; par le repos, il se dépose des cristaux aciculaires bleu-foncé.

La réduction de cet acide par l'amalgame de sodium, selon la méthode de Weidel et Schmidt, donne par la distillation du produit résultant un acide cristallisé fusible à 94-97° et ne renfermant pas d'azote. Celui de Weidel et Schmidt, sans doute plus pur, fondait à 90°.

Lorsqu'on chauffe l'acide dicarbopyridique, il perd de l'acide carbonique et donne un acide monocarbopyridique qui ne fond pas encore à 275°, et pour lequel les auteurs proposent le nom d'*acide pyrocinchoméronique*. Cet acide est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins encore dans l'éther et dans la benzine ; il ne colore pas le sulfate de fer.

Dérivé chlorhydrique, $C^6H^5AzO^2.HCl$. — Se dépose en gros cristaux brillants.

Dérivé chloroplatinique, $(C^6H^5AzO^2.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$. — Beaux cristaux rouges semblables au dérivé de l'acide nicotianique et perdant leur eau à 110-115°.

Dans les eaux mères de la préparation de l'acide pyrocinchoméronique, on trouve aussi l'acide nicotianique, isomère de position,

fusible à 226° et possédant la forme caractéristique de ce dernier. L'acide dicarbopyridique obtenu par l'oxydation de la quinquoline donne également un acide monocarbopyridique, mais celui-ci est identique avec l'acide nicotianique. La réaction doit s'effectuer entre 156° et 160°.

On connaît donc aujourd'hui les trois acides carbopyridiques prévus par la formule de Körner :



Ce sont les acides picolique, nicotianique et pyrocinchoméronique.

A. E.

Sur les acides tricarbopyridiques dérivés des alcaloïdes du quinquina : par MM. S. HOOGEWERFF et W.-A. van DORP (1).

L'acide tricarbopyridique obtenu par M. Skraup, en oxydant l'acide cinchoninique par le permanganate, est identique à celui que les auteurs obtiennent par oxydation directe des bases quiniques ; il donne le même acide cinchoméronique ou dicarbopyridique et le même acide monocarbopyridique ou pyrocinchoméronique. Voici les propriétés de l'acide tricarbopyridique des auteurs : il est inactif à la lumière polarisée ; sa formule est $C^8H^5AzO^6 + 1\frac{1}{2}H^2O$. A 150°, il se dissout dans 83,1 parties d'eau.

Sel de baryum $(C^8H^5AzO^6)^2Ba^3 + 16H^2O$. — Obtenu par double décomposition. Il perd 14H²O à 100°, et l'eau qui reste part de 280 à 300°. Dans certains cas mal définis, on peut l'obtenir avec 12H²O.

Sel de calcium $(C^8H^5AzO^6)^2Ca^3 + 14H^2O$. — Devient anhydre à 270-280°.

Sel d'argent neutre $C^8H^5AzO^6Ag^3 + 2H^2O$. — Se déshydrate déjà sur l'acide sulfurique ; il perd son eau totalement à 120°, et peu au-dessus se décompose.

Sel diargentique $C^8H^5AzO^6Ag^2 + H^2O$. — Obtenu dans une solution acidulée par AzO^3H . Il est anhydre à 130-140°.

Sel monoargentique $C^8H^4AzO^6Ag + C^8H^5AzO^6 + H^2O$. — Ce

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 43, p. 152.

sel complexe, à la manière des oxalates acides de potassium, se prépare par dissolution du sel trimétallique dans l'acide azotique étendu. Anhydre à 120°.

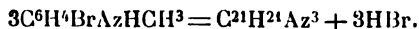
Sel de potassium $C^6H^3AzO^6K^3 + 3H^2O$. — Il est anhydre à 180°.

A. E.

Sur la bromodiméthylaniline ; par MM. C. WURSTER
et A. SCHEIBE (1).

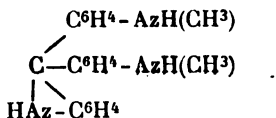
Action de l'acide azoteux. — La bromodiméthylaniline de Weber, fusible à 55°, donne, d'après ce chimiste, la metabromaniline par l'action de HCl (t. 25, p. 89 et t. 29, p. 133). La position *para* n'y est donc pas substituée, et cette bromodiméthylaniline doit pouvoir donner un dérivé nitrosé. Lorsqu'on ajoute peu à peu de l'azotite de sodium à la solution chlorhydrique de cette base, on obtient une bouillie cristalline de petites aiguilles jaunes ; si l'on continue l'addition d'azotite, c'est une huile jaune qui se produit. Suivant les conditions de l'opération, le produit solide brut fond à une température qui varie entre 64 et 150°. Si on le dissout dans la benzine et qu'on ajoute de la ligroïne à la solution, il se sépare des aiguilles jaunes, fusibles à 161-163°, c'est la *paranitrodiméthylaniline*. Le résidu de l'évaporation des eaux-mères, lavé à l'acide chlorhydrique, est incolore et cristallise dans l'alcool en longues aiguilles groupées en faisceaux, fusibles à 74°. Ce corps n'est pas la nitrosobromodiméthylaniline cherchée, mais la *nitrosamine de la bromo-monométhylaniline* $C^6H^4BrAz \begin{smallmatrix} CH^3 \\ \diagdown \\ AzO \end{smallmatrix}$.

La réduction de cette nitrosamine, par l'étain et HCl, fournit la *bromométhylaniline*, huile dense, bouillant à 259-260°. Lorsqu'on chauffe cette bromométhylaniline au delà de son point d'ébullition, elle se convertit en une matière colorante rouge, analogue à la fuchsine, et formée sans doute d'après l'équation :



Cette matière représente une diméthylrosaniline, et l'auteur lui assigne la formule :

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1818.



L'acide chlorhydrique concentré la décolore, l'acétate de sodium rétablit la couleur. L'acide sulfureux la décolore aussi, et la couleur n'est pas ramenée par le peroxyde de manganèse.

La bromométhylaniline se concrète dans un mélange réfrigérant; elle fond à 11°. Traitée par l'azotite de sodium, elle régénère la nitrosamine fusible à 74°.

Métabromodiméthylaniline.— La bromodiméthylaniline, fusible à 55°, a été envisagée par M. Weber comme un dérivé métabromé, quoiqu'elle donne naissance à la paranitrodiméthylaniline; il y aurait là un cas remarquable de transposition moléculaire. Pour vérifier ce point, les auteurs ont préparé le métabromodiméthylaniline, en chauffant la métabromaniline avec l'iodure de méthyle, en présence de la soude, à 100°.

L'iodométhylate ainsi obtenu $\text{C}^6\text{H}^4\text{BrAz}(\text{CH}^3)^2.\text{CH}_3\text{I}$, cristallise dans l'eau en lamelles qui fondent à 201°, avec dégagement de gaz. Soumis à la distillation, il donne une huile incolore, qui se concrète dans un mélange réfrigérant, et qui fond à 11°. Ce produit est la métabromodiméthylaniline $\text{C}^6\text{H}^4\text{BrAz}(\text{CH}^3)^2$, et celle-ci est donc toute différente de la bromodiméthylaniline obtenue par bromuration directe, et fusible à 55°. L'iodométhylate de cette dernière fond à 185°, et se décompose en produisant une matière colorante, ressemblant au violet méthylé.

En résumé, la bromodiméthylaniline fusible à 55°, n'est pas le dérivé méta comme l'a admis M. Weber.

ED. W.

Sur la parabromodiméthylaniline; par MM. C. WURSTER et A. BERAN (1).

La dibromométhylaniline fusible à 55° est le dérivé *parabromé*, comme le montre sa production par la méthylation de la parabromaniline (fusible à 61°). Les propriétés de l'iodométhylate, fusible à 185°, et celles de l'amine libre, qui fond à 55° et bout à 264°, sont identiques. L'action de l'azotite de sodium donne les mêmes produits (voir la note précédente).

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1820.

Action de l'acide azotique sur la tribromobenzine ;
par MM. C. WURSTER et A. BERAN (1).

D'après M. Koerner, la tribromobenzine symétrique fournit par l'action de l'acide azotique concentré un dérivé dinitré, et par l'action du mélange nitrosulfurique, le dérivé trinitré ; mais il ne se produirait jamais la mononitrotribromobenzine. Cette assertion n'est pas fondée, et c'est ce qu'a déjà fait voir M. Loring Jakson (t. 25, p. 309).

Lorsqu'on chauffe la tribromobenzine au bain-marie avec de l'acide azotique fumant (densité 1,534), on obtient une solution claire d'où l'eau précipite le produit nitré : celui-ci constitue le dérivé mononitré $C^6H^3Br^3AzO^2$, cristallisable dans l'alcool, et fusible à 124°,5.

Si l'on chauffe cette nitrotribromobenzine avec un mélange d'acides sulfurique et azotique fumants, on obtient la dinitrotribromobenzine $C^6HBr^3(AzO^2)^2$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles brillantes et flexibles, fondant à 192°. Même en insistant sur l'action du mélange nitrosulfurique, les auteurs ne sont pas parvenus à obtenir le dérivé trinitré.

ED. W.

Sur les ferrocyanures et les ferricyanures des amines tertiaires et de leurs dérivés de substitution ; par MM. C. WURSTER et L. ROSER (2).

M. Em. Fischer a reconnu, le premier, que les amines tertiaires et les bases aminonées donnent des ferrocyanures acides peu solubles. Les dérivés nitrosés de ces amines sont dans le même cas.

La *nitrosodiméthylaniline* est précipitée de son chlorhydrate par le carbonate de sodium en lamelles vertes. Après plusieurs cristallisations dans l'éther et dans l'eau, elle fond à 85°,5. L'éther l'abandonne en cristaux bien formés, d'un vert émeraude, qui, d'après les mesures de M. Haushofer et d'après les propriétés optiques, paraissent appartenir au type dissymétrique. Les cristaux formés dans la benzine sont prismatiques, volumineux, d'un

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1821.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1822.

vert foncé; ils sont clinorhombiques. Ces cristaux renferment $C^6H^4Az(CH^3)^2AzO + C^6H^6$; ils perdent leur benzine à l'air en devenant jaunes; ils la reprennent dans une atmosphère saturée de benzine. (Voir la note originale pour la description de ces cristaux.)

Lorsqu'on ajoute du ferrocyanure de potassium à une solution chaude moyennement concentrée de sulfate de nitrosodiméthylaniline, il se sépare de petites aiguilles brunes, à reflets bleus, qui ont pour composition $[C^6H^4Az(CH^3)^2AzO]^2H^4Fe(CAz)^6 + H^2O$.

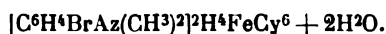
Le *ferricyanure* $[C^6H^4.Az(CH^3)^2AzO]^6H^6Fe^2Cy^{12} + 5H^2O$ s'obtient de même, en aiguilles soyeuses, d'un jaune vert.

Ferrocyanure de nitrosodiméthylmétatoluidine



Petites aiguilles d'un violet brun. Le *ferricyanure* cristallise en belles aiguilles jaunes, renfermant $4H^2O$.

Ferrocyanure de bromodiméthylaniline

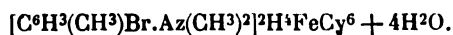


Lamelles blanches, brillantes. Le *ferricyanure*

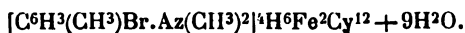


ne se sépare que de solutions très concentrées; en cristaux jaunes.

Ferrocyanure de bromodiméthylmétatoluidine



Petits cristaux blancs. Le *ferricyanure*



ne se sépare que de solutions très concentrées en cristaux jaunes.

Ferrocyanure de diméthylorthotoluidine



Aiguilles déliées blanches.

Ferricyanure $[C^6H^4CH^3Az(CH^3)^2]^4.H^6Fe^2Cy^{12} + 9H^2O$. Cristaux jaunes très altérables.

Ferrocyanure de diméthylmétatoluidine. Aiguilles blanches renfermant $2H^2O$. Le *ferricyanure* renferme $3H^2O$ et se présente en aiguilles jaunes.

Ferrocyanure de diméthylparatoluidine. Poudre ténue blanche, contenant $1\text{H}^2\text{O}$. Le *ferricyanure* forme des cristaux jaunes, avec $5\text{H}^2\text{O}$.

Ferrocyanure de tétraméthylmétaphénylène-diamine



Se précipite en lamelles nacrées. Le sel correspondant à la para-phénylène-diamine est en petites écailles blanches anhydres.

Tous ces ferricyanures sont, en général, plus solubles que les ferrocyanures.

ED. W.

Action des acides ferro- et ferricyanhydrique sur les amines ;
par M. L.-J. EISENBERG (1).

L'auteur a fait agir directement les acides ferrocyanhydrique et ferricyanhydrique sur les amines. Il a obtenu ainsi le *ferrocyanure d'aniline* $(\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}^3) \cdot \text{H}^4\text{FeCy}^6$ en belles lamelles blanches. Les toluidines, l'acétamide, la naphtylamine, etc., fournissent des résultats tout aussi nets.

ED. W.

Sur les produits de condensation des amines aromatiques tertiaires ; par M. O. FISCHER (2).

ALDÉHYDE BENZOÏQUE ET DIMÉTHYLANILINE.— On prépare facilement le *tétraméthyldiamidotriphénylméthane* en ajoutant du chlorure de zinc solide à un mélange de 1 molécule d'aldéhyde benzoïque et de 2 molécules de diméthylaniline; puis, lorsque la première réaction est calmée, on chauffe au bain-marie. A un certain moment le mélange devient très épais; il est bon alors d'y ajouter un peu d'eau pour former une bouillie épaisse et homogène. On continue à chauffer jusqu'à disparition de l'odeur d'amandes amères.

On chasse par la vapeur d'eau le léger excès de diméthylaniline, puis l'on sépare par décantation la leucobase produite; elle se solidifie par le refroidissement, et on la purifie par cristallisation. Le rendement est de 90 % de la quantité théorique.

Chlorhydrate de tétraméthyldiamidotriphénylméthane :

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2234.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1685.

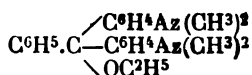


es concentriques incolores, qui se séparent lorsqu'on le l'éther à la solution de la base dans HCl concentré, additionné d'alcool. Il est très hygroscopique et extrêmement soluble dans l'eau.

méthylate. — On l'obtient en chauffant la base à 100° avec l'alcool méthylique et de l'iodure de méthyle. Il est soluble dans l'eau et cristallisable en lamelles. Il fond à 218-222°, en présence de l'iodure de méthyle. Ce dédoublement se produit aussi lorsqu'on chauffe l'iodométhylate à 200° avec HCl concentré.

à l'aldéhyde benzoïque. — La base de ce vert, qui résulte de l'oxydation de la base précédente (Voir t. 33, p. 588), cristallise dans la ligroïne en aiguilles incolores ou en lamelles irisées. Elle ramollit à 116° et fond à 120°. Elle a pour composition $\text{C}^{23}\text{H}^{44}\text{Az}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$, et ne perd pas son eau sous l'influence de la chaleur. On doit envisager la base libre comme le *tétraméthyl-triphénylcarbinol*.

Quand on la fait cristalliser dans les alcools, elle fournit les éthers correspondants, qui fondent à une température élevée. Pour obtenir ces éthers, il vaut mieux chauffer la base dans les alcools à 110-120° en tubes scellés. Le dérivé éthylé



162°.

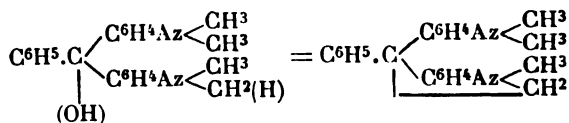
zincate $\text{C}^{23}\text{H}^{24}\text{Az}^2 \cdot \text{ZnCl}^2 + \text{H}^2\text{O}$. — Il cristallise en lamelles ou en aiguilles, d'un vert foncé, solubles dans l'eau. Les sels perdent leur eau à 100°.

sulfate $\text{C}^{23}\text{H}^{24}\text{Az}^2 \cdot \text{SO}^4\text{H}^2$. — Aiguilles à reflets de cantharides aux bords volumineux présentant un grand nombre de facettes. Les aiguilles renferment H^2O .

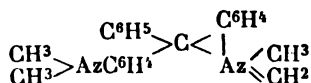
Iodométhylate $\text{C}^{23}\text{H}^{25}\text{OCH}^3\text{Az}^2(\text{CH}^3\text{I})^2 + 2\text{H}^2\text{O}$, cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunâtres. Ces cristaux deviennent verts à 100°, en présence de l'eau et un peu d'iodure de méthyle. A 160°, la décomposition est complète, et la base du vert est régénérée, accompagnée d'un peu d'iodhydrate vert.

Substitution de la base du vert. Cette base, que l'auteur envisage comme un carbinol, perd 1 molécule H^2O lorsqu'elle passe dans ses sels. Cette transformation s'explique par les formules

(les lettres entre parenthèses figurent les atomes de l'eau éliminée) :



ou

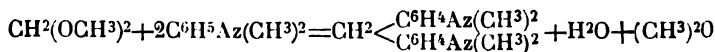


La première est celle que M. Dœbner admet pour le vert malachite. La seconde tient plus compte de l'analogie avec le groupe de la rosaniline, mais suppose un atome d'azote pentatomique; les deux formules rendent également bien compte des réactions.

CUMINOL ET DIMÉTHYLANILINE. — Le produit de la condensation, sous l'influence du chlorure de zinc, est le *tétraméthylidiamidopropyltriphenylméthane*, qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores, fusibles à 118-119°, et présentant la plus grande analogie avec la leucobase du vert à l'aldéhyde benzoïque. Son oxydation en solution acide par MnO^3 produit une couleur bleu-vert.

Les aldéhydes salicylique et paroxybenzoïque fournissent de même des produits de condensation, qui cristallisent très bien.

MÉTHYLAL ET DIMÉTHYLANILINE. — L'auteur a fait digérer à 120°, en présence de ZnCl^2 , la diméthylaniline (2 molécules), avec le méthylal (1 molécule). Le méthylal $\text{CH}^2(\text{OCH}^3)^2$ (voir t. 30, p. 207), a été employé à la place de l'aldéhyde formique. Après avoir chassé l'excès de diméthylaniline par la vapeur d'eau, on a fait cristalliser le produit de la réaction dans l'alcool ou dans la ligroïne. Ce produit cristallise en tables fusibles à 91°, ayant pour composition $\text{C}^{17}\text{H}^{23}\text{Az}^3$. C'est le *tétraméthylidiamidodiphénylméthane*. Il est produit d'après la réaction :



et est identique avec celui obtenu par d'autres réactions, par MM. Hanhart, Dœbner, Michler et Moro.

L'acétal et la diméthylaniline donnent un produit analogue.

CHLORURE DE BENZOPHÉNONE ET DIMÉTHYLANILINE. — L'auteur a obtenu (t. 32, p. 42), par l'action de la diméthylaniline sur le

benzhydrol, un corps qu'il a désigné sous le nom de *diméthylamidotriphénylméthane*, qui présente les caractères d'un composé que M. Pauly (t. 30, p. 564) a obtenu en traitant le chlorure de benzophénone par la diméthylaniline, et pour lequel il a donné la formule empirique $C^{21}H^{19}Az$. L'auteur a préparé ce composé pour le comparer à celui qui dérive du benzhydrol. L'analyse a conduit beaucoup plus nettement à la formule $C^{24}H^{21}Az$ du diméthylamidotriphénylméthane qu'à la formule de Pauly $C^{21}H^{19}Az$.

PHTALÉINE DE LA DIMÉTHYLANILINE. — M. Baeyer a montré récemment que la phtaléine du phénol doit être envisagée comme un dérivé du triphénylméthane. Il paraissait probable qu'il doit en être de même de la phtaléine de la diméthylaniline que l'auteur a fait connaître il y a quelques années et qui résulte de l'action du chlorure de phtalyle sur la diméthylaniline (t. 28, p. 189). Une autre circonstance a conduit l'auteur à faire une nouvelle étude de ce corps : c'est que ses sels purs sont incolores contrairement à ce qui avait été annoncé et que leur couleur verte tient à une impureté; seul l'acide acétique dissout la base avec une couleur verte.

Pour obtenir cette phtaléine pure, on ajoute peu à peu du chlorure de zinc à un mélange de 1 molécule de chlorure de phtalyle et de 2 molécules de diméthylaniline. On chauffe ensuite au bain-marie, on fait bouillir le produit brut avec de l'eau pour chasser l'excès de diméthylaniline et on dissout le résidu froid dans l'acide acétique faible. On précipite la solution verte filtrée par la potasse et on dissout le précipité desséché dans la benzine à laquelle on ajoute ensuite un peu de ligroïne qui précipite des impuretés sous forme de flocons bruns. Une plus grande quantité de ligroïne, ajoutée à la solution filtrée, en sépare une partie de la phtaléine. Le reste est abandonné par l'évaporation sous la forme d'une huile épaisse qui se prend avec le temps en une bouillie cristalline. On exprime celle-ci et on traite les cristaux par la ligroïne qui dissout la base de la matière verte; puis on redissout le résidu dans la benzine d'où on le précipite de nouveau par la ligroïne. La phtaléine se sépare ainsi en beaux rhomboèdres aigus incolores.

Cette phtaléine pure fond à 188°. Ses rapports avec le triphénylméthane feront l'objet d'une étude spéciale.

La matière verte, produite en même temps, est d'autant plus abondante que la température de la réaction est plus élevée.

ED. W.

Sur les produits de condensation des aldéhydes avec les amines aromatiques primaires ; par M. O. FISCHER (1).

N'ayant pu enlever le méthyle au tétraméthyldiamidotriphénylméthane, pour obtenir le composé $C^{19}H^{18}Az^2$, l'auteur a cherché à obtenir ce dernier par l'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'aniline en présence de $ZnCl^2$. On ajoute 1 molécule d'aldéhyde benzoïque à 2 molécules de chlorhydrate d'aniline mélangé de son poids de chlorure de zinc et d'un peu d'eau. Après avoir chauffé vers 140° , on épuise la masse par l'acide acétique étendu, on sature la solution par la soude, on agite avec de l'éther, puis on enlève de nouveau les bases dissoutes dans l'éther par l'acide acétique faible. La nouvelle base est précipitée de cette solution par un alcali, accompagnée d'aniline qu'on chasse par la vapeur d'eau.

Cette nouvelle base, qui est cristallisable, constitue le *diamidotriphénylméthane*. Traitée par l'iodure de méthyle, elle fournit le dérivé tétraméthylé, identique avec celui qui résulte de l'action de la diméthylaniline (2 molécules) sur l'aldéhyde benzoïque (1 molécule). Le diamidotriphénylméthane en solution acide se colore en rouge à l'air, ou sous l'influence des oxydants. Chauffé à 140° , son chlorhydrate fournit une matière colorante violette, correspondant sans doute à la rosaniline.

ED. W.

Sur les matières colorantes du groupe de la rosaniline ; par MM. Em. et O. FISCHER (2).

Le dérivé paranitré du vert à l'aldéhyde benzoïque (t. 33, p. 586) fournit, par l'action de la poudre de zinc, une matière violette, offrant la plus grande analogie avec les violets de rosaniline, et donnant comme eux un leucodérivé. Celui-ci est une leucaniline méthylée, que les oxydants faibles convertissent en une matière dont la couleur est intermédiaire entre celles de la rosaniline et du violet méthylé. L'action finale de l'iodure de méthyle transforme ce leucodérivé dans l'iodure d'une base ammoniée, identique avec celle qui dérive de la paraleucaniline.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1693.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2344.

Cet iodure renferme $C^{19}H^{13}(CH^3)^6Az^3(CH^3I)^3$. (MM. Hofmann et Girard lui ont assigné la formule $C^{30}H^{16}(CH^3)^6Az^3(CH^3I)^3$.)

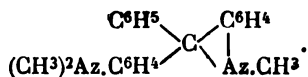
L'iodure dérivé de la paraleucaniline pure cristallise dans l'eau chaude en aiguilles incolores. Le chloroplatinate renferme :



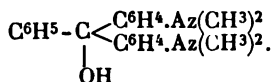
L'iodure et le chloroplatinate du leucodérivé du vert malachite, ou vert à l'aldéhyde benzoïque, possèdent la même composition et les mêmes caractères.

L'iodure fond dans des tubes capillaires, vers 185° , en donnant un liquide bleu violet foncé, et en dégageant beaucoup de gaz.

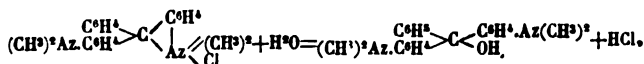
Cette identité conduit à admettre que les groupes azotés occupent les mêmes positions relatives dans le dérivé paranitré du vert malachite et dans la pararosaniline, et les auteurs y voient une nouvelle confirmation de la formule qu'ils avaient assignée à ce vert, soit :



Il faut remarquer néanmoins que, ainsi que l'a trouvé M. Dœbner, et qu'ils l'ont reconnu eux-mêmes, le vert malachite renferme 4 groupes méthyle, et que la base libre renferme H^2O . Ils formulent en conséquence cette base :



Dans tous les cas, la base libre, qui représente un carbinol, n'a pas la même constitution que ses sels ; il en est de même de la rosaniline. Ces sels sont ceux d'une base ammoniée quaternaire, quoiqu'ils ne possèdent pas le caractère général de cette classe de sels de résister à l'action des alcalis. La manière la plus rationnelle de représenter le dédoublement des sels est figurée par l'équation :



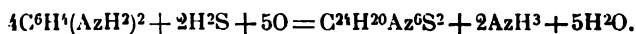
Les auteurs entrent, à cet égard, dans une série de considérations pour lesquelles nous devons renvoyer le lecteur au mémoire original.

ED. W.

Sur la matière colorante sulfurée dérivée de la paraphénylène-diamine; par M. A. KOCH (1).

On obtient, comme on le sait, cette matière colorante à l'état de chlorhydrate en traitant le chlorhydrate de paraphénylène-diamine en solution acide successivement par l'hydrogène sulfuré et par le chlorure ferrique; il se présente alors sous la forme de cristaux verdâtres.

Ce composé se dissout dans l'eau et dans l'alcool en produisant une coloration violette; les agents réducteurs, comme l'hydrogène sulfuré ou l'hyposulfite de sodium, décolorent la solution; les agents oxydants faibles font reparaitre la couleur, tandis que les oxydants énergiques détruisent complètement le composé. Les acides, les alcalis et les sels précipitent la matière colorante; le précipité obtenu par les acides se dissout dans un excès d'acide en produisant une solution bleue. La base libre de la matière colorante, obtenue en précipitant la solution aqueuse du chlorhydrate par l'ammoniaque, se présente sous la forme de petites lamelles brunes ne renfermant pas d'eau de cristallisation. L'analyse du corps desséché à 100° a donné des nombres correspondant à la formule $C^{13}H^{10}Az^3S$, que l'auteur croit devoir doubler d'après des considérations théoriques qu'il se propose d'exposer ultérieurement. La réaction peut être représentée par l'équation :



C. GCH.

Sur le produit de l'action du chlorure ferrique sur l'orthodiamidobenzol; par M. Ch. RUDOLPH (2).

Les travaux de M. A. Koch (voir la note précédente) engagent l'auteur à dire quelques mots des premiers résultats de ses recherches.

Le produit obtenu est le chlorure d'une nouvelle base de formule $C^{24}H^{18}Az^6O$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2069.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2211.

L'analyse de ce chlorure, tel qu'on l'obtient en mélangeant une solution chlorhydrique d'orthodiamidobenzol avec une solution de chlorure ferrique, conduit à la formule $C^{24}A^{18}Az^6O, 2HCl, 5H^2O$.

Avec l'acide sulfurique, la nouvelle base donne différents sels ; l'auteur n'a pu obtenir jusqu'à présent, à l'état de pureté, que le sulfate neutre de formule $C^{24}H^{18}Az^6O, H^2SO^4, 3H^2O$. A. FB.

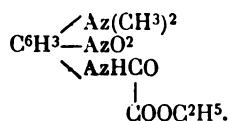
Contribution à l'étude de la diméthyl-paraphénylène-diamine ;
par MM. C. WURSTER et R. SENDTNER (1).

Les auteurs ont fait agir une solution acétique de brome sur une solution acétique de la base en question. Dans ces conditions, il se forme un précipité vert cristallin, qui se dissout dans l'eau et l'alcool, avec une belle coloration rouge. Pour l'obtenir en beaux cristaux, il faut le faire cristalliser dans l'alcool chaud. Il fond à 146° .

La matière colorante qui prend ainsi naissance contient du brome ; sa composition répond à la formule $C^8H^{11}Az^2Br$.

Traité par l'ammoniaque, par une lessive de soude, par les agents réducteurs, elle est décomposée et la base primitive est régénérée. Si l'on fait agir l'acide acétique anhydre, on n'obtient pas de combinaison acétique.

L'action de l'acide azoteux sur l'éther éthyloxamique de la diméthylparaphénylène-diamine, a donné aux auteurs un composé basique auquel ils assignent la formule suivante :

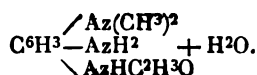


Ce corps cristallise en belles aiguilles rouges fondant à 152° .

Le chlorhydrate est un beau sel jaune, très déliquescent, et soluble dans l'eau ainsi que la plupart des autres sels. Le nouveau composé est très soluble dans l'acide acétique et dans la benzine, à chaud ; à froid, il est moins soluble dans l'essence de pétrole, l'éther et l'eau. En le réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient une huile basique, bouillant sans

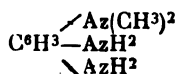
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1803.

décomposition à 298°, et se colorant à l'air en bleu foncé. Cette base peut se solidifier dans un mélange réfrigérant; la masse solide fond à 42°-44°. Elle est très soluble dans l'essence de pétrole et dans l'eau, et peut cristalliser en aiguilles allongées. Ses solutions se colorent en rouge sous l'influence des agents oxydants; ses sels sont également très solubles dans l'eau. Traitée par l'acide acétique anhydre, elle fournit un dérivé possédant la composition suivante :



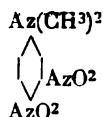
Ce composé forme de très beaux cristaux; il est très soluble dans l'eau bouillante et dans la benzine. Ces cristaux présentent une particularité assez curieuse; lorsqu'on les chauffe, ils commencent à fondre vers 82°, redeviennent solides vers 120° et subissent la fusion complète à 153°. Les cristaux qui se déposent d'une solution dans la benzine sont anhydres et fondent exactement à cette dernière température.

L'étude de ce dérivé a conduit les auteurs à admettre pour la base la formule

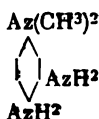


Cette formule est celle d'un *diméthyltriamido-benzol*. Guidés par cette pensée, les auteurs ont préparé directement le diméthyltriamidobenzol en réduisant la dinitrodiméthylaniline. Ils en ont comparé les constantes physiques, les principales propriétés et les réactions avec celles de la base bouillant à 298° et ont reconnu la complète identité des deux dérivés.

Selon Mertens, la dinitrodiméthylaniline étant représentée par le schéma



il faut admettre les mêmes positions pour le diméthyltriamidobenzol,



W. E.

Action des oxydants sur la tétraméthyl-paraphénylène-diamine ;
 par MM. C. WURSTER et E. SCHOBIG (1).

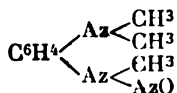
En faisant agir un excès de ferricyanure de potassium sur la solution de sulfate de tétraméthylparaphénylène-diamine, les auteurs ont obtenu une matière colorante bleue présentant les caractères suivants.

Elle se dissout dans l'eau en lui communiquant une coloration bleu foncé ; l'addition de sel marin fait disparaître cette coloration. L'analyse a donné des nombres conduisant à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Az}^2$. La nouvelle matière colorante se forme d'après l'équation suivante :



On voit qu'elle est de nature basique et qu'elle diffère de la base primitive en ce qu'elle contient 2 atomes d'hydrogène de moins. Le ferrocyanure de la base colorée, traité par une lessive de soude, est décomposé, et c'est cette dernière base qui est régénérée.

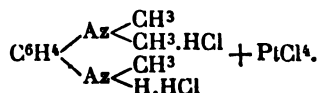
L'action de l'acide azoteux sur la tétraméthylparaphénylène-diamine a donné une nitrosamine possédant la constitution suivante :



Ce composé se présente sous la forme de paillettes brillantes, d'un jaune verdâtre. Il fond à 98°-99°. Il est très soluble dans la benzine, le chloroforme, l'éther, l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide et dans l'essence de pétrole. Il possède des propriétés basiques. Sa solution aqueuse se colore en rouge à l'air et sous

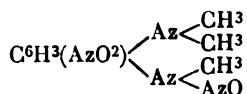
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1807.

l'influence des agents oxydants. Lorsqu'on le dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, il se dégage du bioxyde d'azote et il se forme le chlorhydrate d'une base qui se combine au chlorure de platine. Le chloroplatinate ainsi produit est un beau sel jaune bien cristallisé :



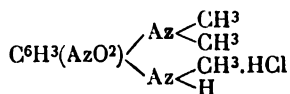
En réduisant la nitrosamine par l'étain et l'acide chlorhydrique, les auteurs ont réussi à préparer la *triméthylparaphénylène-diamine*. Cette base est une huile peu soluble dans l'eau, se colorant à l'air en rouge violet et bouillant à 265° sans décomposition. Sous l'influence des oxydants, ses sels prennent une magnifique coloration rouge. Elle se combine avec l'acide acétique anhydre pour former un composé également huileux, mais qui se solidifie rapidement. Ce dérivé est soluble dans l'eau, l'alcool et l'essence de pétrole. Il cristallise tantôt en beaux prismes, tantôt en longues aiguilles. Il contient de l'eau de cristallisation et fond à 95°.

En traitant la tétraméthylparaphénylène-diamine en solution acide par un excès de nitrite de sodium, on voit se former bientôt de belles aiguilles orangées, solubles dans la benzine et dans l'essence de pétrole, fusibles à 97°. Le composé ainsi obtenu est la *nitrosamine* de la *nitrotriméthylparaphénylène-diamine*,



Cette nitrosamine forme un chlorhydrate et un chloroplatinate bien définis. Elle prend également naissance lorsqu'on traite par un excès de nitrite de sodium une solution acide de la nitrosamine fusible à 99° qui a été précédemment décrite.

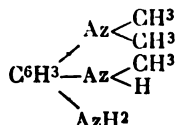
En chauffant la solution acide de la nitrosamine (dérivée de la nitrotriméthylphénylènediamine), il se dégage du bioxyde d'azote. En même temps, il se produit le chlorhydrate d'une base qui possède la composition suivante :



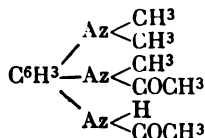
Ce chlorhydrate se combine avec le chlorure de platine, et le chloroplatinate résultant est un beau sel cristallisé, jaune orange.

Les auteurs ont également préparé une combinaison acétique de la nitrosamine. Cette combinaison fond vers 210°.

En réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique la même nitrosamine, ils ont obtenu le *triméthyltriamidobenzol* :



Ce composé cristallise en petites aiguilles blanches, se colorant en rose à l'air au bout d'un certain temps. Il fond à 90° et bout à 294°; il est soluble dans l'eau; sa solution acétique se colore en bleu foncé en présence du nitrite de potassium. Il se combine avec l'acide acétique anhydre pour former le composé



Ce dérivé est donc le *diacétyltriamidobenzol*; il est soluble dans l'eau et cristallise en paillettes blanches fondant à 184°.

W. G.

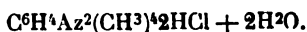
Sur la tétraméthylmétaphénylènediamine; par MM. C. WURSTER et H.-F. MORLEY (1).

Les auteurs ont préparé cette base en faisant agir à 180-190°, en tubes scellés, 10 parties de phénylènediamine, 16 parties d'acide chlorhydrique et 20 parties d'alcool méthylique. Le contenu des tubes a été traité ensuite par une lessive de soude : il s'est formé bientôt après une huile brune surnageant le liquide. Cette huile a été dissoute dans l'éther, puis soumise à la distillation. Elle bout à 256° (corrigé).

A l'état de pureté, elle est parfaitement incolore; son odeur a quelque chose de particulier. Fortement refroidie, elle ne se solidifie pas. Elle est peu soluble dans l'eau.

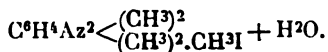
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1814.

Le chlorhydrate a pour formule :



Il forme de beaux cristaux transparents, facilement mesurables. Il est très hygrométrique.

La base se combine avec l'iodure de méthyle pour former le composé :

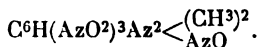


Ce composé est basique et peut former des sels. Il est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool. En évaporant la solution aqueuse, on obtient de très beaux cristaux. Il fond à 192° et se décompose à cette température en iodure de méthyle et en tétraméthylmétaphénylène-diamine.

Les auteurs ont obtenu, par l'action du brome sur la base, un dérivé qui possède la formule :



C'est la *dibromotétraméthylmétaphénylène-diamine*. Cette base se présente sous la forme d'une huile épaisse ; elle se décompose par la distillation. En laissant agir l'acide nitrique sur la solution acétique de la tétraméthylmétaphénylène-diamine, les auteurs ont obtenu la nitrosamine :



Ce composé est soluble dans l'alcool étendu et dans la benzine. Il fond à 132°. L'acide chlorhydrique bouillant le décompose.

W. OE.

Sur les matières colorantes qui se forment par l'action des oxydants sur la diméthyl- et la tétraméthyl-paraphénylène-diamine ; par M. C. WURSTER (1).

Les matières colorantes en question se forment en solutions acides. L'une est bleue et l'autre rouge. Elles ne contiennent pas d'oxygène et sont moins riches en hydrogène que les bases dont elles dérivent.

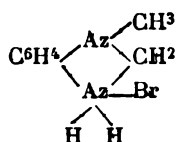
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2071.

On isole facilement la matière colorante rouge, en traitant une solution acide très concentrée de sulfate de diméthylphénylène-diamine par une solution concentrée de ferri-eyanure de potassium. Le sel ainsi obtenu est un peu soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge; il se présente sous la forme de petites aiguilles brillantes, d'un beau vert foncé. On peut le dessécher à 100° sans le décomposer.

Voici les propriétés les plus remarquables de la matière colorante rouge :

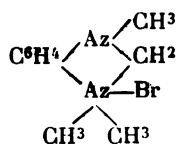
- 1° Elle n'est stable qu'à l'état de combinaison avec les acides;
- 2° Sous l'influence des agents réducteurs, elle se transforme nettement en diméthylparaphénylène-diamine;
- 3° Par l'action des alcalis caustiques, elle donne des composés azoïques bruns, tandis que la base primitive est régénérée.

Selon l'auteur, la matière colorante rouge possède une constitution exprimée par la formule :



Elle prendrait naissance par l'action du brome sur la diméthylparaphénylène-diamine.

Quant à la matière colorante bleue, l'auteur lui assigne la formule de constitution suivante :

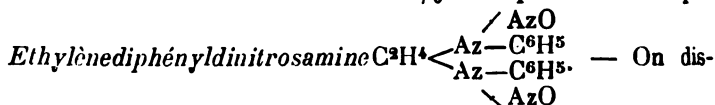


et il estime qu'elle se forme par l'action du brome sur la tétraméthyl-paraphénylène-diamine. Il se propose de confirmer ces vues théoriques par l'expérience.

W. æ.

Action de l'acide azoteux sur l'éthylène- et sur la diéthylène-diphényldiamine; par M. H.-F. MORLEY (1).

Ethylènediphényldiamine. — Cette base a été décrite par M. Hofmann; l'auteur l'a préparée un peu différemment en faisant réagir les composés à chaud. On chauffe au bain-marie une molécule de bromure d'éthylène et quatre molécules d'aniline. Le produit de la réaction est formé de bromhydrate d'aniline et d'éthylènediphényldiamine; on reprend par l'eau pour enlever le bromhydrate d'aniline et on fait cristalliser l'éthylènediphényldiamine dans un mélange formé de parties égales d'eau et d'alcool. On l'obtient sous la forme de lamelles blanches fusibles à 63°. Le rendement est d'environ 80 % de la quantité théorique.



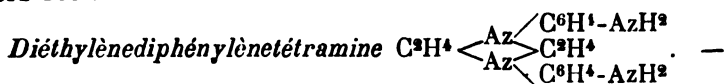
sout 5 grammes d'éthylènediphényldiamine dans 25 grammes d'acide chlorhydrique étendu de 150 grammes d'eau et on ajoute lentement deux molécules de nitrite de sodium en solution dans un peu d'eau; il se produit un précipité verdâtre qui forme environ 5 grammes de substance sèche. Deux cristallisations dans l'acide acétique suffisent pour obtenir ce corps à l'état de pureté; il se présente alors sous la forme de lamelles légèrement colorées, fusibles à 157°.

Ce composé ne forme pas de sels; par la réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, on obtient de nouveau l'éthylènediphényldiamine. La nitrosamine est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther à froid; on peut la faire cristalliser dans l'alcool chaud, la benzine et l'acide acétique.

Dinitrosodiéthylènediphényldiamine. — On l'a préparée d'après le procédé de M. Hofmann en chauffant molécules égales d'aniline et de bromure d'éthylène. L'auteur a obtenu un rendement meilleur en faisant agir, en tubes scellés, vers 120° le bromure d'éthylène sur l'éthylènediphényldiamine. On dissout 1 gramme de la base dans 20 grammes d'acide chlorhydrique étendus de 700 grammes d'eau et on ajoute une solution de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1793.

gramme de nitrite de sodium ; on filtre au bout d'une demi-heure environ pour séparer une matière résineuse qui se forme dans la réaction, et on précipite la dinitrosamine par le carbonate d'ammoniaque. On la purifie par cristallisation dans un mélange formé de une partie d'acétone et de deux parties d'alcool. Le composé se présente alors sous la forme d'aiguilles noires ; lorsqu'on le chauffe, il devient plus foncé et paraît se décomposer vers 180°.



On réduit la dinitrosodiéthylènediphényldiamine à une douce chaleur par l'étain et l'acide chlorhydrique ; on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré, on concentre un peu la solution filtrée et on neutralise par l'ammoniaque ; on obtient ainsi la base libre sous la forme de petites tables brillantes, fusibles à 221°. Ce composé est peu soluble dans l'éther, l'alcool et la benzine ; ses solutions se colorent en rose à l'air ; les solutions de ses sels donnent, avec le perchlorure de fer, une coloration violette. c. GCH.

Action de la nitrosométhylaniline sur les phénols ne contenant pas de groupes méthyliques ; par M. R. MELDOLA (1).

M. O. N. Witt (*Bull. t. 34*, p. 109), en faisant réagir la nitrosodiméthylaniline sur la crésylène-diamine α , a obtenu une nouvelle matière colorante bleue, connue sous le nom de *bleu de toluyène*.

L'auteur a poursuivi ses recherches en étudiant l'action de la nitrosodiméthylaniline sur les phénols et notamment sur les naphthols α et β .

On dissout, à 110° environ, une molécule de naphthol- β dans son poids d'acide acétique cristallisable, et l'on ajoute peu à peu une molécule de chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline ; le mélange prend une belle coloration bleue. Dès que la réaction est terminée, on lave le résidu à l'eau, puis on le dissout dans l'alcool et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate se sépare sous la forme de longues aiguilles bronzées qui se dissol-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2065.

vent dans l'eau et dans l'alcool, en communiquant à ces solutions une coloration bleu-violet.

La réaction s'accomplit de la même manière, quoique à une température plus élevée, avec la résorcine et le naphthol- α . Le premier de ces corps fournit un dérivé bleu violacé semblable au composé obtenu avec le naphthol- β , le second fournit une belle coloration rouge.

J. R.

**Sur quelques dérivés de la diméthylmétatoluidine ;
par MM. C. WURSTER et C. RIEDEL (1).**

Par l'action de l'azotite de sodium sur le chlorhydrate de diméthylmétatoluidine, les auteurs ont obtenu la *nitrosodiméthylmétatoluidine*.

Cette base est soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme et l'eau chaude. Elle cristallise en paillettes vertes ou en longues aiguilles fondant à 92°. Si on la fait cristalliser dans un mélange de chloroforme et d'essence de pétrole, on obtient des aiguilles d'un beau vert foncé; dans la benzine, il se forme des cristaux d'un vert très foncé qui contiennent de la benzine de cristallisation, et perdent rapidement leur éclat et leur couleur par l'exposition à l'air.

Toutes ces solutions sont d'un vert intense.

L'eau chaude laisse déposer des paillettes vertes d'un éclat remarquable.

La nouvelle base forme des combinaisons doubles avec l'aniline, l'orthotoluidine, etc., comme la nitrosodiméthylaniline. Ces combinaisons sont d'un beau bleu d'acier foncé. En général, elle se comporte tout à fait comme la nitrosodiméthylaniline. Traitée par une lessive de soude étendue, elle donne le *nitrosocrésol*:



En même temps, il se dégage de la diméthylamine.

Le nitrosocrésol se décompose à la température de 145-150°. Il est un peu soluble dans l'eau chaude, d'où il cristallise en aiguilles incolores. Il est très soluble dans l'alcool, la benzine, le chloroforme et l'acide acétique cristallisable; il est moins soluble

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1796.

dans l'éther. Dans la benzine, il cristallise en aiguilles blanches; dans l'acide acétique, en gros prismes. Il forme un dérivé acétique, lorsqu'on le traite par l'acide acétique anhydre. Ce dérivé se présente sous la forme de très beaux cristaux. Dans l'alcool, il cristallise en magnifiques prismes fondant à 92°.

Si l'on dissout le nitrosocrésol dans une petite quantité d'acide acétique, et qu'on ajoute à cette solution un peu d'acide nitrique, on obtient un nouveau dérivé qui possède une composition exprimée par la formule:



C'est le *trinitrocrésol*. Il est soluble dans l'acide acétique cristallisable, et se présente sous la forme de beaux prismes allongés, légèrement jaunâtres, fondant à 106°. Il donne, avec la potasse, un sel insoluble dans l'alcool, qui détone par la chaleur.

En traitant le chlorhydrate de nitrosodiméthyltoluidine par le permanganate de potassium, on obtient une *dinitrodiméthylmétatoluidine*:



Ce composé fond à 83-84°, cristallise en aiguilles jaunes, et se dissout dans l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable. Lorsqu'on traite la diméthylmétatoluidine par l'acide nitrique, on obtient un composé semblable, fondant à 107°. En faisant agir l'acide nitrique étendu, on parvient à isoler un composé fondant à 168°, qui a donné à l'analyse les mêmes chiffres que le premier; ce corps est beaucoup moins soluble dans l'alcool, et se dépose dans ce véhicule en petites géodes jaunes.

Le brome agissant sur la solution de chlorhydrate de diméthylmétatoluidine, donne le dérivé monobromé correspondant.

La *monobromodiméthylmétatoluidine* cristallise en belles paillettes blanches grasses au toucher. Elle fond à 98° et bout à 276°; elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool faible, l'essence de pétrole, la benzine, l'aniline, etc. Dans l'essence de pétrole, elle cristallise en aiguilles courtes et épaisses.

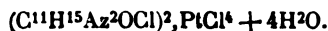
Lorsqu'on traite sa solution chlorhydrique par l'azotite de sodium, on obtient un corps huileux, soluble dans les acides concentrés. Ce composé, réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit une base huileuse bouillant à 280° environ.

Cette base, par l'action de l'acide azoteux, s'est transformée en

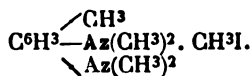
une huile jaune que les auteurs regardent comme la *nitrosamine* de la *bromomonométhylmétatoluidine*.

La *diméthylcrésylène-diamine* a été préparée en réduisant le chlorhydrate de nitrosodiméthylmétatoluidine par l'étain et l'acide chlorhydrique. Cette base bout sans décomposition vers 270°, et se prend en masse lorsqu'on la soumet au refroidissement. Elle est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, peu soluble dans l'essence de pétrole. Elle fond à 28°; ses sels sont solubles dans l'eau. Elle forme une combinaison acétique fondant à 158°, soluble dans la benzine et dans l'essence de pétrole et dont le chlorhydrate se combine avec le chlorure de platine.

Le chloroplatinate ainsi produit cristallise avec 4 molécules d'eau; il possède la composition suivante :



La *tétraméthylcrésylène-diamine* a été obtenue par l'action de l'acide chlorhydrique et de l'alcool méthylique sur la base diméthylée. Le mélange a été chauffé en tubes scellés à 180°. La nouvelle base bout vers 260°, et est inaltérable à l'air. Elle se combine à froid avec l'iodure de méthyle pour former le composé :



Ce composé est soluble dans l'eau, et cristallise en fines et longues aiguilles. La distillation le décompose en iodure de méthyle et base tétraméthylée. En solution aqueuse, cette dernière base donne une coloration bleu intense après addition de perchlorure de fer.

En solution acétique, elle se colore en bleu lorsqu'on ajoute de l'azotite de sodium. Un excès de ce sel détermine la formation d'une huile brune; il ne se produit pas de cristaux rouges comme c'est le cas lorsqu'on a affaire à la tétraméthylparaphénylènediamine.

La propriété que présente la diméthylmétatoluidine, de former un dérivé nitrosé, permet de reconnaître la présence de la métatoluidine dans la toluidine du commerce.

Cette réaction est quantitative aussi bien que qualitative.

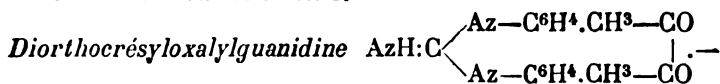
W. OE.

sur les guanidines de l'orthotoluidine et sur ses dérivés cyano-génés; par M. F. BERGER (1).

L'auteur a constaté que le point de fusion de la *diorthocrésylulfocarbamide* préparée au moyen du sulfure de carbone et de orthotoluidine en solution alcoolique était situé à 158° et non à 65°, comme on l'avait indiqué jusqu'à présent.

Diorthocrésylguanidine $AzH:C:(AzH.C^7H^7)^2$. — On traite la diorthocrésylsulfocarbamide par la quantité d'acétate de plomb nécessaire à la désulfuration, et on fait passer en même temps un courant d'ammoniaque dans la liqueur; on enlève les dernières traces de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré, on sursature la liqueur filtrée par un alcali et on évapore à sec au bain-marie. Le résidu sec ainsi obtenu est dissous dans l'acide chlorhydrique, filtré, puis saturé par la soude; la base se précipite alors sous la forme d'une masse blanche qui, après avoir été purifiée par des cristallisations dans l'alcool étendu, fond à 179°. Cette base est facilement soluble dans l'éther et forme avec quelques acides des sels bien cristallisés; le chloroplatinate répond à la formule $(C^{15}H^{17}Az^3, HCl)PtCl^4$.

Dicyanodiorthocrésylguanidine $AzH:C:(AzHC^7H^7)^2 + 2CAz$. — On fait passer, jusqu'à refus, du cyanogène dans une solution éthérée de diorthocrésylguanidine; au bout de quelques heures, il se dépose une masse cristalline que l'on purifie par filtration et lavage à l'éther. Desséchés à 100°, ces cristaux deviennent jaunâtres. Ce composé est facilement soluble dans l'alcool chaud et dans la benzine; il se carbonise un peu à 160° et fond à 173°5-174°5 en donnant un résidu noir.



On dissout la dicyanodiorthocrésylguanidine dans l'acide chlorhydrique étendu; au bout de quelque temps le nouveau composé se dépose sous la forme de flocons verdâtres, que l'on purifie par des lavages à l'eau et des cristallisations à chaud dans l'alcool étendu; il se présente alors sous la forme d'aiguilles blanches

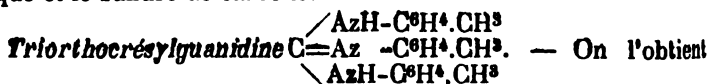
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1854.

fusibles à 206-207°,5. Ce corps se produit avec formation d'ammoniaque, que l'on peut retrouver dans la liqueur.

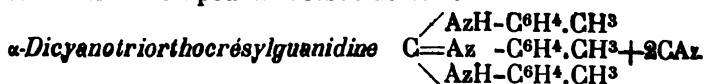


— On chauffe pendant quelque temps une solution alcoolique de diorthocrésyloxalylguanidine avec de l'acide chlorhydrique concentré au réfrigérant ascendant, puis on évapore la plus grande partie de l'alcool et on laisse refroidir; on obtient ainsi des aiguilles blanches qui, purifiées par cristallisation dans l'alcool, fondent à 202,5-203°,5.

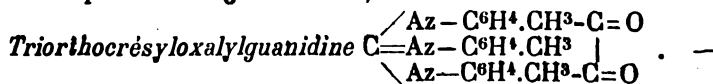
Le dérivé de l'acide parabanique ainsi obtenu est difficilement soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'acide acétique et le sulfure de carbone.



en traitant une solution alcoolique de diorthocrésylsulfocarbamide par de l'oxyde de plomb en présence d'orthotoluidine; l'auteur a trouvé son point de fusion à 180°-181°, tandis qu'il était indiqué antérieurement un peu au-dessus de 100°.



— On sature par du cyanogène une solution étherée de triorthocrésylguanidine; par l'évaporation lente de l'éther, on obtient ce composé sous la forme d'aiguilles jaunes qui, après avoir été purifiées par des lavages à l'éther, fondent à 141°.



Lorsqu'on traite une solution alcoolique d' α -dicyanotriorthocrésylguanidine par l'acide chlorhydrique, il se forme une masse cristalline rouge, qui devient jaune lorsqu'on l'abandonne au contact de l'air ou qu'on la traite par l'eau. Ces cristaux jaunes, purifiés par cristallisation, sont la triorthocrésyloxalylguanidine, fusible à 179°; facilement soluble dans le sulfure de carbone, difficilement soluble dans l'éther. Chauffée pendant trois heures environ avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle donne de l'acide diorthocrésylparabanique.

C. GCH.

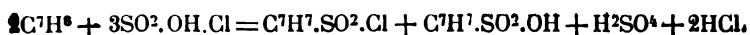
Sur les acides toluène-monosulfonés isomériques ;
 par MM. P. CLAEISSON et C. WALLIN (1).

Les auteurs décrivent une méthode avantageuse et facile pour préparer les trois acides toluène-monosulfonés isomériques, et la font suivre de l'étude comparative de ces trois corps, de leurs acides et de plusieurs de leurs sels métalliques.

La préparation et la séparation des trois acides isomériques a été effectuée de la manière suivante : On mélange 1119 grammes de toluène avec 2800 grammes de chlorhydrique sulfurique, en introduisant cette dernière par 150-200 grammes à la fois dans un ballon muni d'un entonnoir à robinet et d'un tube de dégagement ; puis on ajoute peu à peu, par l'entonnoir, 60-80 grammes de toluène. On a soin d'agiter le ballon et de le refroidir dans de l'eau à 10° environ. La réaction est accompagnée d'un dégagement régulier d'acide chlorhydrique. Lorsqu'elle est achevée, on verse le produit obtenu dans de l'eau glacée, et on sépare les parties insolubles (chlorures d'acides sulfonés) de la liqueur. Le mélange de ces chlorures insolubles, abandonné au repos, à la température de — 20° environ, laisse déposer des cristaux de chlorure paratoluène-sulfoné, qu'on isole des deux autres chlorures restés liquides. L'auteur a ainsi obtenu 630 grammes de chlorure paratoluène-sulfoné, outre une très petite quantité de sulfotoluide, et 656 grammes de chlorures liquides.

D'autre part, la liqueur aqueuse obtenue en traitant le produit de la réaction par l'eau, est neutralisée avec de la chaux, et les sels de calcium formés, sont convertis en sels de potassium. En traitant ceux-ci par le perchlorure de phosphore, on les transforme en chlorures toluène-sulfonés. 843 grammes de chlorures ainsi obtenus par l'auteur renfermaient 568 grammes de la modification para, solide, et 275 grammes de chlorures liquides.

L'action de la chlorhydrique sulfurique sur le toluène peut donc être représentée par l'équation :



Le chlorure paratoluène-sulfoné obtenu, est purifié par cris-

¹⁾ *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1848.

tallisation dans l'éther, et transformé ensuite en acide sulfoné correspondant, par ébullition avec l'eau.

Quant au mélange des deux chlorures liquides, on le traite par l'ammoniaque, et on sépare par cristallisation fractionnée les deux amides formées. Celles-ci sont finalement débarrassées d'une matière colorante noire qui les accompagne en assez grande quantité, par extraction avec du chloroforme et traitement au charbon animal.

L'ortho-amide ainsi obtenue fond à 153-154°; la méta-amide, à 107-108°, comme l'avaient déjà indiqué MM. Müller et Fahlberg.

Les deux amides ainsi séparées sont enfin converties en acides correspondants, selon le procédé de M. Beckurts : on les chauffe pendant quelques heures avec un excès d'acide chlorhydrique en tubes scellés; l'ortho-amide est déjà décomposée vers 135-140°, tandis que la méta-amide supporte la température de 150° sans qu'il y ait régénération de toluène. Le produit de la réaction est évaporé à sec, au bain-marie, et les sels ammoniacaux formés sont transformés en sels de baryum par l'hydrate de baryte.

On a consigné dans le tableau suivant les propriétés des trois acides isomériques, et celles de leurs sels et amides.

	PARA-SÉRIE.	MÉTA-SÉRIE.	ORTHO-SÉRIE.
Acides.	$\text{HOSO}^*\text{C}^*\text{H}^7 + \text{H}^2\text{O}$ paillettes allongées ou prismes, déliquescents.	$\text{HOSO}^*\text{C}^*\text{H}^7 + \text{H}^2\text{O}$ écailles cristallines très minces, très solubles et très déliquescentes.	$\text{HOSO}^*\text{C}^*\text{H}^7 + 2\text{H}^2\text{O}$ paillettes minces, très solubles et déliquescentes.
Sels de potas - sium.	$\text{KOSO}^*\text{C}^*\text{H}^7 + \text{H}^2\text{O}$ prismes, assez solubles.	$\text{KOSO}^*\text{C}^*\text{H}^7 + \text{H}^2\text{O}$ aiguilles très fines ou paillettes, très solubles.	$\text{KOSO}^*\text{C}^*\text{H}^7 + \text{H}^2\text{O}$ tables bien formées, assez solubles.
Sels de sodium.	$\text{NaOSO}^*\text{C}^*\text{H}^7 + 3\text{H}^2\text{O}$ tables rectangulaires, assez solubles.	$\text{NaOSO}^*\text{C}^*\text{H}^7 + \text{H}^2\text{O} (?)$ paillettes allongées, très solubles.	$\text{NaOSO}^*\text{C}^*\text{H}^7 + \text{H}^2\text{O}$ ressemble au sel de potassium, assez soluble.
Sels d'ammonium.	$\text{AzH}^4\text{OSO}^*\text{C}^*\text{H}^7$ écailles faiblement solubles, ne contenant pas d'eau de cristallisation.	$\text{AzH}^4\text{OSO}^*\text{C}^*\text{H}^7$ écailles solubles, sans eau de cristallisation.	$\text{AzH}^4\text{OSO}^*\text{C}^*\text{H}^7$ paillettes minces, sans eau de cristallisation.
Sels d'argent.	$\text{AgOSO}^*\text{C}^*\text{H}^7$ tables allongées, sans eau de cristallisation, assez peu solubles.	$\text{AgOSO}^*\text{C}^*\text{H}^7$ paillettes ou prismes sans eau de cristallisation, assez solubles.	$\text{AgOSO}^*\text{C}^*\text{H}^7$ écailles, sans eau de cristallisation, difficilement solubles.

	PARA-SÉRIE.	MÉTA-SÉRIE.	ORTHO-SÉRIE.
Sels de calcium	$\text{Ca}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + 4\text{H}^2\text{O}$ prismes monocliniques, facilement solubles.	$\text{Ca}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + 3\text{H}^2\text{O}$ aiguilles très fines, très solubles.	$\text{Ca}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2$ paillettes sans eau de cristallisation, difficilement solubles.
Sels de baryum.	$\text{Ba}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + \text{H}^2\text{O}$ aiguilles longues et fines, groupées en faisceaux, assez solubles.	$\text{Ba}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + \text{H}^2\text{O}$ cristaux mal définis, assez solubles.	$\text{Ba}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + \text{H}^2\text{O}$ paillettes ou écailles très minces, peu solubles.
Sels de plomb.	$\text{Pb}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2$ aiguilles allongées, anhydres, assez peu solubles.	$\text{Pb}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + 3\text{H}^2\text{O}$ paillettes facilement solubles.	$\text{Pb}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + \text{H}^2\text{O}$ écailles cristallines, peu solubles.
Sels de magnésium.	$\text{Mg}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ grosses tables, bien formées, facilement solubles.	$\text{Mg}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + 8\text{H}^2\text{O}$ tables rectangulaires, facilement solubles.	$\text{Mg}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + 7\text{H}^2\text{O}$ prismes épais, facilement solubles.
Sels de zinc.	$\text{Zn}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ prismes à quatre pans, facilement solubles.	$\text{Zn}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + 7\text{H}^2\text{O}$ paillettes rectangulaires, très solubles.	$\text{Zn}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + 7\text{H}^2\text{O}$ prismes épais, très solubles.
Sels de cadmium.	$\text{Cd}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ tables rectangulaires, très solubles.	$\text{Cd}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + 5\text{H}^2\text{O}$ petites tables, très solubles.	$\text{Cd}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ petites paillettes rectangulaires, très solubles, efflorescentes.
Sels de manganèse.	$\text{Mn}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ tables rectangulaires, assez solubles.	$\text{Mn}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + 7\text{H}^2\text{O}$ cristallisé en tables larges et minces, ou en formes groupées en faisceaux.	$\text{Mn}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ petites tables quadratiques, très solubles et efflorescentes.
Sels de cuivre.	$\text{Cu}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ tables ou aiguilles, assez solubles.	$\text{Cu}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + 4\text{H}^2\text{O}$ paillettes cristallines mal définies, assez solubles.	$\text{Cu}(\text{OSO}^2\text{C}^7\text{H}_7)^2 + 4\text{H}^2\text{O}$ cristaux à six pans, assez solubles.
Amides.	$\text{AzH}^2\text{SO}^2\text{C}^7\text{H}_7$ cristallise dans l'eau ou l'alcool en petites paillettes peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, fusibles à 136°.	$\text{AzH}^2\text{SO}^2\text{C}^7\text{H}_7$ cristallise dans l'eau ou l'alcool en paillettes allongées, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, fusibles à 107-108°.	$\text{AzH}^2\text{SO}^2\text{C}^7\text{H}_7$ cristallise dans l'eau ou l'alcool en octaèdres ou en prismes, presque insolubles dans l'eau et difficilement solubles dans l'alcool, fusibles à 153-154°.

En résumé, les recherches des auteurs ont montré que . 1), l'acide méta-toluène-sulfoné n'est pas un mélange des deux modifications ortho et para, ainsi que l'avait annoncé M. Fahlberg; 2). La séparation des modifications ortho et méta, peut s'effectuer

non seulement à l'aide des amides correspondantes, mais encore au moyen des sels de baryum, de calcium ou d'argent ; 3), les sels de ces deux mêmes modifications, préparées par voie indirecte avec les toluènes bromés, nitrés ou amidés, ne concordent pas avec ceux des acides sulfonés, obtenus directement par les auteurs. De nouvelles recherches seraient donc nécessaires pour expliquer cette contradiction. Les auteurs comptent, d'ailleurs, poursuivre leur étude sur les acides sulfonés du toluène. H. D.

**Action des chlorures sulfoniques sur les amines ;
par MM. W. MICHLER et F. SALATHÉ (1).**

Chlorure α -naphtylsulfureux et diméthylaniline. — Lorsqu'on chauffe de la diméthylaniline (2 molécules), et que l'on ajoute peu à peu le chlorure α -naphtylsulfureux (1 molécule), les deux composés entrent tout de suite en réaction.

Le produit obtenu est fortement coloré en bleu. On sursature alors par l'ammoniaque et on distille avec la vapeur d'eau la diméthylaniline mise en liberté. Pendant la distillation, la coloration bleue disparaît peu à peu, et il reste une masse pâteuse. L'acide chlorhydrique étendu enlève à cette masse un corps basique que l'ammoniaque précipite sous la forme de flocons blancs. On le purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool, et on l'obtient alors sous la forme de lamelles blanches qui présentent toutes les propriétés du tétraméthyldiamidodiphénylméthane.

En dissolvant dans l'alcool la masse que l'on a épuisée par l'acide chlorhydrique étendu, on obtient par l'évaporation lente de l'alcool des cristaux qui, après avoir été purifiés par de nouvelles cristallisations, fondent à 91°. Ce corps est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther, et constitue l' α -naphtyldiméthylamidophénylsulfone $C^{10}H^7-SO^2-C^6H^4Az(CH^3)^2$.

Lorsqu'on chauffe ce composé avec de l'acide chlorhydrique, concentré à 180°, il se décompose en acide sulfurique, aniline, naphthaline, et chlorure de méthyle. Réduit au moyen du zinc et de l'acide sulfurique, il se décompose en diméthylaniline et α -sulfhydrate de naphthyle.

Action de l'acide nitrique fumant sur l' α -naphtyldiméthylami-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1789.

dophénylsulfone. — La sulfone se dissout rapidement dans l'acide nitrique fumant avec dégagement de vapeurs rouges. On chauffe quelque temps au bain-marie, puis on verse le produit dans l'eau ; il se précipite un corps jaune qui, après avoir été purifié par des cristallisations dans l'alcool, forme des cristaux fusibles à 127°, insolubles dans l'eau, difficilement solubles dans l'alcool froid, facilement solubles dans l'alcool chaud. Ce composé répond à la formule de la pentanitrodiméthylaniline $C^6(AzO^3)^5Az(CH^3)^2$.

En évaporant la solution acide, dont on a séparé la pentanitrodiméthylaniline, on obtient un résidu acide qui est l'acide naphtylsulfureux nitré, et qui par l'insolubilité de son sel de baryum, paraît être l'acide β .

La diméthylaniline agit sur le chlorure β -naphtylsulfureux, absolument de la même manière que sur la série α , en produisant dans la série β , les mêmes composés. C, GCH.

**Action des chlorures sulfoniques sur les amines ;
par MM. W. MICHLER et C. MEYER (1).**

M. Hassenkamp a annoncé que par l'action du chlorure phénylsulfureux sur la diméthylaniline, il se forme du violet de méthyle (*Bull. Soc. chim.*, t. 33, p. 592) ; mais il n'a pas décrit la sulfone et la base cristallisée qui forment la majeure partie du produit de cette réaction. D'après les recherches des auteurs, la matière colorante violette se forme toujours seulement en petites quantités, même en faisant varier les quantités des deux corps qui entrent en réaction.

On chauffe de la diméthylaniline au bain-marie (2 molécules), et on ajoute peu à peu 1 molécule de chlorure phénylsulfureux ; la réaction a lieu de suite ; on sursature alors par l'ammoniaque et on distille avec de la vapeur d'eau la diméthylaniline qui n'a pas réagi. Il reste alors une masse pâteuse qui, après avoir été épuisée par l'acide chlorhydrique étendu, se prend en une masse cristalline. En saturant par l'ammoniaque l'acide chlorhydrique qui a servi à l'épuisement, il se précipite un corps basique que l'on purifie par des cristallisations dans l'alcool. Les auteurs l'ont caractérisé par son point de fusion et par ses autres propriétés,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1791.

comme du tétraméthylamidodiphénylméthane. On purifie le corps insoluble dans l'acide chlorhydrique par des cristallisations dans l'alcool, qui lui enlève une matière colorante ; on l'obtient alors en aiguilles blanches fusibles à 82°, et répondant à la formule d'une diphényldiméthylamidodisulfone $C^6H^5-SO_2-C^6H^4Az(CH_3)_2$. Ce composé est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine ; chauffé avec de l'acide chlorhydrique à 180°, il se scinde en benzine, chlorure de méthyle et aniline. Réduit au moyen du zinc et de l'acide sulfurique, il se dédouble en mercaptan phényle et diméthylaniline ; par l'action de l'acide nitrique fumant sur le composé sulfonique, on obtient la pentanitrodiméthylaniline et les trois acides nitrobenzènesulfoniques.

Chlorure paracrésylsulfureux et diméthylaniline. — On obtient comme dans la réaction précédente une matière colorante bleue, un composé basique et comme produit principal, une crésyldiméthylamidophénylsulfone $C^7H^7-SO_2-C^6H^4Az(CH_3)_2$.

Ce composé est facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther ; il fond à 95°. Chauffé à 180° avec de l'acide chlorhydrique, ou réduit par le zinc et l'acide sulfurique, il donne des réactions correspondantes à celles décrites pour la diphényldiméthylamidodisulfone.

C. GCH.

Sur l'acide anhydrosulfaminisophtalique ; par MM. IRA RENSEN et R.-D. COALE (1).

Les auteurs se trouvaient en désaccord avec M. Jacobsen sur les composés formés dans l'oxydation de l'acide sulfamine-métatoluique au moyen du permanganate de potassium : l'un soutenant que le produit résultant était uniquement de l'acide sulfaminisophtalique ; les autres disant que c'était de l'acide sulfo-isophtalique. Ils démontrent aujourd'hui que ni l'un ni l'autre de ces deux acides ne prend naissance et que le composé produit est l'*anhydride sulfaminisophtalique*.

Voici la marche à suivre dans cette oxydation ainsi que les quantités de matière à employer :

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1436.

Acide.....	5gr.
Permanganate de potassium.....	20gr.
Eau.....	190cc.
Lessive potassique concentrée.....	10cc.

On chauffe pendant huit heures au bain-marie. On acidule ensuite avec de l'acide chlorhydrique, et au bout de quelques minutes, le produit de l'oxydation se dépose. On le fait cristalliser. Il fond alors vers 283°; il est légèrement soluble dans l'eau, et sa solution possède une forte réaction acide. Son sel de potassium s'obtient par dissolution de l'acide libre dans le carbonate de potasse, neutralisation de l'excès de celui-ci par l'acide chlorhydrique et cristallisations. Il se dépose avec deux molécules d'eau.

J. C.

**Sur quelques dérivés de l'acide sulfacétique ;
par M. S. GABRIEL (1).**

L'acide *phénylène-disulfacétique* se prépare de la manière suivante :

On mélange des solutions alcalines et chaudes de thiorésorcine (1 molécule) et d'acide chloracétique (2 molécules). On additionne la liqueur d'acide chlorhydrique ; il se forme un précipité huileux, qui se prend bientôt en masse. On fait cristalliser dans l'eau bouillante, et on obtient des lamelles fondant à 127°. C'est à 150° seulement que le liquide, provenant de la fusion, devient transparent.

Le nouvel acide a pour formule $C^6H^4(S.CH^3.CO^2H)^2$. On prépare d'une manière analogue l'acide *crésylène-disulfacétique* $CH^3.C^6H^3(S.CH^3.CO^2H)^2$, en partant du disulfhydrate de crésylène. Cet acide est assez soluble dans l'eau chaude ; il cristallise en faisceaux d'aiguilles entrecroisées et fond à 151-151°,5.

En chauffant une molécule de résorcine et 2 molécules d'acide chloracétique, avec un excès de lessive de soude, l'auteur a obtenu l'acide *résorcinodiacétique* $C^6H^4(O.CH^3.CO^2H)^2$.

Cet acide est soluble dans l'eau ; il se dépose sous la forme de petits cristaux jaunâtres. Il fond à 193-193°,5. Sa solution aqueuse, traitée par les vapeurs de brome, laisse déposer une

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1639.

poudre blanche. Cette poudre, reprise par l'alcool étendu et chaud, se dissout pour cristalliser en aiguilles soyeuses, fusibles à 249-250°. Le composé ainsi obtenu est l'acide *dibromophénylènedioxacétique*.

En faisant agir le sulfhydrate de benzyle sur l'acide chloracétique, en présence de la soude, l'auteur a obtenu l'acide *benzylsulfacétique* $C^6H^5.CH^2.S.CH^2.CO^2H$. Cet acide est soluble dans l'eau chaude ; il cristallise en tablettes aplaties, fusibles à 58-59°. Le sel d'argent est également soluble dans l'eau chaude.

L'éther éthylique du nouvel acide constitue un liquide bouillant à 275-290°. Chauffé à 100°, en tubes scellés, avec de l'ammoniaque aqueuse, l'acide donne la *benzylsulfacétamide*



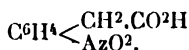
Cette amide cristallise en longues tables rectangulaires, fusibles à 97°. Elle se dissout dans l'eau bouillante. w. α.

Sur l'acide parantrophénylacétique ;
par M. Thomas MAXWELL (1).

Selon Radziszewski (t. 12, p. 396), l'acide obtenu par l'action de l'acide nitrique sur l'acide phénylacétique est l'acide *parantrophénylacétique* et fond à 114° ; l'acide *ortho* fond à 98°.

L'auteur a repris l'étude de ces acides et a d'abord préparé l'acide parantrophénylacétique pur. Il opère suivant le procédé ordinaire, mais avec cette différence qu'il prépare l'éther méthylique de l'acide fondant à 114°. Cet éther est ensuite saponifié par la soude ; finalement on obtient un acide fondant à 151°,5-152°, qui n'est autre que l'acide parantrophénylacétique chimiquement pur.

L'auteur l'a analysé et caractérisé par diverses réactions. Le nouvel acide est très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, assez soluble dans l'eau chaude, très peu soluble dans l'eau froide. Sa composition est exprimée par la formule



Les sels alcalins sont tous très solubles dans l'eau.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1764.

Le sel de baryum est aussi soluble dans l'eau. Il cristallise en fines aiguilles jaunes.

Le sel de zinc se présente sous la forme de grosses aiguilles. Il contient une molécule d'eau de cristallisation; c'est un sel double.

Le sel d'argent est assez soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide; il cristallise en aiguilles fines, presque incolores. Il ne contient pas d'eau de cristallisation.

L'éther méthylique est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther et la benzine. Il fond à 54°. Sous dans l'alcool, il prend une belle coloration violette lorsqu'on y ajoute de la potasse alcoolique.

L'éther éthylique cristallise en paillettes fines ou en écailles minces et assez minces. Il fond à 65°,5-66°. Il se colore aussi en violet en présence de la potasse alcoolique. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther, moins soluble dans l'essence de pétrole. Quant au corps fondant à 113°, et qui avait été regardé jusqu'ici comme l'acide paranitrophénylacétique, l'auteur estime qu'il est formé par une combinaison moléculaire des deux acides para et ortho-nitrophénylacétiques.

W. E.

Acides amidés à radicaux alcooliques; par M. P. GRIESS (1).

Dans une série de mémoires. (*Bull. Soc. chim.*, t. 10, p. 268; t. 11, p. 382; t. 12, p. 84; t. 13, p. 170), l'auteur a fait voir que les acides amidés, aussi bien du groupe de l'acide benzoïque que de la série grasse, peuvent échanger trois atomes d'hydrogène contre 3 groupes méthyliques en formant des bases pour lesquelles il propose le nom de *bétaines*. Les acides sulfoconjugés, comme l'acide sulfanilique, se prêtent également à cette réaction.

Pour préparer le dérivé triméthylé de l'acide sulfanilique, on procède de la manière suivante. On dissout l'acide sulfanilique dans une lessive concentrée de potasse, on étend la solution avec de l'alcool méthylique et l'on ajoute un excès d'iodure de méthyle auquel on laisse le liquide en contact jusqu'à ce que l'iodure résiduel ne fasse plus disparaître la réaction alcaline. On distille

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2116.

ensuite l'alcool méthylique, et l'on précipite la base par une solution d'iode dans l'acide iodhydrique.

Il se forme un iodure qui permet d'isoler la base par dissolution dans l'alcool, traitement par HPS et neutralisation par l'ammoniaque.

La base cristallise en lamelles blanches, quadratiques, brillantes, solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther.

Sa formule de constitution est probablement
$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4\text{-Az}(\text{CH}^3)^3 \\ | \\ \text{SO}_2\text{O} \end{array}$$

Sel double de platine $[\text{C}^6\text{H}^4\text{-Az}(\text{CH}^3)^3\text{SO}_2\text{HCl}]^2, \text{PtCl}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$, tables hexagonales très solubles dans l'eau froide. J. B.

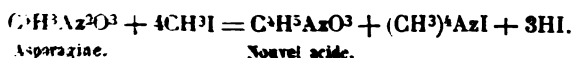
Action de l'iodure de méthyle sur l'asparagine ;
par M. P. GRIESS (1).

L'asparagine pouvant être considérée, d'après M. Kolbe, comme l'acide amidosuccinamique, il était à présumer qu'il pourrait se transformer en un dérivé méthylé par l'action de l'iodure de méthyle (voir la note précédente).

Les faits qui suivent prouvent toutefois qu'il n'en est point ainsi.

En effet, lorsqu'on dissout de l'asparagine en poudre dans une solution froide et concentrée de potasse caustique et qu'on ajoute ensuite à la dissolution de l'alcool méthylique, puis de l'iodure de méthyle par petites portions, la température du liquide s'élève peu à peu et l'on voit se déposer de petits cristaux prismatiques blancs. Lorsqu'on a employé un poids d'iodure de méthyle égal au quintuple de celui de l'asparagine et qu'on a eu soin d'entretenir l'alcalinité du liquide par une addition ménagée de potasse caustique, la réaction peut être considérée comme terminée.

Comme produits de la réaction, on obtient de l'iodure de tétraméthylammonium et un *nouvel acide* ayant pour composition $\text{C}^6\text{H}^3\text{AzO}^3$. La formation de ce corps est exprimée par l'équation :



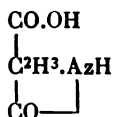
Asparagine.

Nouvel acide.

Cet acide est très peu soluble dans l'eau froide, assez soluble

(1), Deutsche chemische Gesellschaft, t. 12, p. 2117.

dans l'eau et l'alcool bouillants, presque insoluble dans l'éther. Sa constitution peut être exprimée par la formule



qui présente avec celle de l'acide aspartique les mêmes relations que celles qui existent entre la lactimide et l'alanine.

Le sel de baryum $(\text{C}^4\text{H}^4\text{AzO}^3)^2\text{Ba} + 6\text{H}^2\text{O}$ cristallise en lamelles blanches, assez peu solubles dans l'eau froide.

On obtient le sel neutre d'argent $\text{C}^4\text{H}^4\text{AzO}^3.\text{Ag}$ en ajoutant de l'azotate d'argent à une solution neutre du sel ammoniacal. Ce sel cristallise en petites aiguilles ou en lamelles assez solubles dans l'eau.

Le sel basique d'argent $\text{C}^4\text{H}^3\text{AzO}^3.\text{Ag}^2$ se prépare comme le précédent ; il est insoluble dans l'eau. J. R.

Action de l'acide cyanhydrique sur quelques combinaisons diazoïques ; par M. S. GABRIEL (1).

Quand on verse peu à peu une solution de sulfate ou d'azotate de diazobenzol dans une solution maintenue froide de cyanure de potassium, il se produit un trouble jaune orange qui se résout en petits cristaux par l'agitation. Ces cristaux s'altèrent rapidement si l'addition de diazobenzol se fait trop vite ou si la solution n'est pas bien refroidie. Lavés, puis dissous dans l'alcool tiède et faible, ils cristallisent par le refroidissement en larges prismes durs, bruns, qui se résinifient par le contact prolongé de leurs eaux mères. Ce corps fond à 69°. Sa composition est représentée par la formule $\text{C}^8\text{H}^6\text{Az}^4$, soit $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}:\text{Az}.\text{CAz} + \text{CAzH}$. Porté à l'ébullition avec l'eau, il abandonne de l'acide cyanhydrique et fournit à la distillation une huile rougeâtre et un résidu résineux, en même temps qu'une solution d'un rouge vineux qui abandonne un sédiment cristallin par le refroidissement.

Traité de même, le nitrate de bromodiazobenzol donne un produit cristallin grenu, rouge-brun, fusible à 127°,5, très altérable et ayant pour composition $\text{C}^8\text{H}^5\text{BrAz}^4$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1637.

Le diazotoluol fournit, par la même réaction, un produit beaucoup plus stable, qui cristallise dans l'alcool faible et chaud en amas de lamelles et d'aiguilles orangées, fusibles à 77°,5. Une fusion prolongée décompose ce produit avec dégagement gazeux. Ce dérivé a pour composition $C^9H^8Az^4$. ED. W.

Action des composés cyanogénés sur le diazobenzol ;
par M. P. GRIESS (1).

En étudiant l'action du ferrocyanure de potassium sur la diazobenzine (*Bull. t. 30*, p. 885), l'auteur a obtenu des composés secondaires, qu'il n'avait pas encore fait connaître, et dont il se proposait de compléter l'étude.

Le travail tout récent de M. Gabriel (*Voir la note précédente*), l'oblige à publier le résultat de ses recherches. M. Gabriel, en traitant l'azotate de diazobenzol par le cyanure de potassium, a obtenu un corps de la formule $C^6H^4Az^2, 2HCy$.

En faisant réagir l'acide ferricyanhydrique et l'acide nitroferri-cyanhydrique sur le diazobenzol, l'auteur a préparé avec le premier acide un composé de la formule $(C^6H^4Az^2)^3, H^6(Fe^2C^{12}Az^{12})$ et avec le second un corps que l'on peut formuler de la manière suivante $(C^6H^4Az^2), H^2[FeC^3Az^3(AzO)] + H^2O$. Le diazobenzol forme des combinaisons analogues avec l'acide permanganique: ces corps sont doués d'une puissance explosive très grande.

J. R.

Essai de préparation d'un diméthylphénylglycocolle ou phényl-bétaïne ; par M. J. ZIMMERMANN (2).

Jusqu'à présent on ne connaît pas de glycocolle trisubstitué renfermant un radical aromatique. La formation des *bétaïnes*, par l'action de l'acide monochloracétique sur la triméthyl- et la triéthylamine, etc., a suggéré à l'auteur l'idée de préparer une *bétaïne* aromatique par l'action de cet acide sur une phénylamine disubstituée.

On fait digérer pendant quelque temps les solutions éthérées d'une molécule d'acide monochloracétique et de deux molécules

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2119.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2206.

de diméthylaniline. Puis on chasse l'éther et on fait bouillir le résidu avec 2 ou 3 fois son poids d'eau. On obtient ainsi un liquide rouge que l'on concentre, pour le précipiter ensuite par l'éther. Il se dépose de longues aiguilles blanches de *chlorhydrate de phénylbétaïne* $C^{10}H^{13}AzO^2.HCl$ dont le *chloroplatinate* est en cristaux orangés.

Le monochloracétate d'éthyle chauffé à 100° pendant 4 heures avec de la diméthylaniline donne une masse cristallisée déliquescence, formée d'aiguilles enchevêtrées de *chloréthylate de phénylbétaïne* $(C^{10}H^{13}AzO^2)C^2H^5Cl$ dont le *chloroplatinate*



a été analysé.

Le chlorhydrate et le chloréthylate de phénylbétaïne, traités par l'oxyde d'argent humide, fournissent un composé alcalin, non étudié, qui comme les hydrates d'ammonium quaternaires est avide d'acide carbonique.

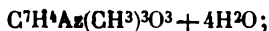
M. W.

Acides amidés à radicaux alcooliques ; par M. P. GRIESS (1).

ACIDE TRIMÉTHYLAMIDOSALICYLIQUE.

On peut remplacer dans l'acide amidosalicylique (préparé au moyen de l'acide nitrosalicylique fusible à 228°), 3 atomes d'hydrogène par 3 groupes méthyliques. Le composé que l'on obtient peut être désigné sous le nom d'oxybétaïne aromatique (oxybenzobétaïne); elle se prépare de la même manière que la bêtaïne obtenue avec l'iodure de méthyle et le glycolle (*Bull. Soc. chim.*, t. 20, p. 170).

L'oxybétaïne est soluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude, d'où elle cristallise en longues aiguilles correspondant à la formule :



elle est très soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Le perchlorure de fer colore ses solutions en violet rouge. Elle possède une saveur amère, comme presque toutes les autres bêtaïnes, et forme des sels bien cristallisés avec les acides minéraux.

Iodhydrate $C^7H^4Az(CH^3)_3O^3.HI + H^2O$. — Il cristallise en

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2807.

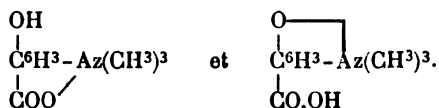
prismes épais ou en longues aiguilles solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude.

Chlorhydrate $C^7H^4Az(CH^3)^3O^3, HCl$. — Feuilletés pointus et groupés en mamelons, qui se dissolvent dans l'eau comme les précédents.

Sel double de platine $[C^7H^4Az(CH^3)^3O^3, HCl]^2 + PtCl^4 + 4H^2O$, petits prismes jaunes assez solubles dans l'eau chaude.

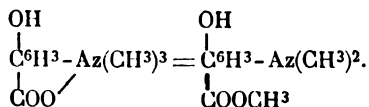
Periodure et perbromure. — On les obtient en ajoutant à la solution aqueuse de la base, soit une solution d'iode dans l'acide iodhydrique, soit une dissolution de brome dans l'acide bromhydrique. L'iodure cristallise en petites aiguilles brun-rouge; le bromure, en petites aiguilles jaunes.

Il existe deux formules rationnelles pour expliquer la constitution de l'oxybétaine :



La première formule est préférable parce qu'elle rend compte de la neutralité parfaite de ce composé et de l'action de la potasse et de l'eau de baryte qui agissent sur lui comme sur un phénol, et non comme sur un acide, ainsi que l'exigerait la seconde formule.

En fondant ce composé qui est anhydre, il s'opère une transposition moléculaire et l'on obtient l'éther méthylique de l'acide diméthylamido-salicylique



Cet éther se prend par le refroidissement en prismes rhombiques, qui, par l'ébullition avec HCl , donnent de l'alcool méthylique et de l'acide diméthylamidosalicylique qui cristallise en petites aiguilles blanches peu solubles dans l'eau.

J. R.

**Action de l'ammoniaque et des amines sur les quinones ;
par M. Th. ZINCKE (1).**

PHÉNANTHRAQUINONE; par *M. Hof.* — Lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac dans une solution alcoolique de cette quinone, on obtient par le refroidissement de longues aiguilles jaunâtres, brillantes, fusibles à 158-159°, ayant pour composition $C^{14}H^9AzO$. On peut les faire cristalliser dans l'alcool ammoniacal, mais l'alcool pur les décompose en partie à chaud, en régénérant la quinone. Cette transformation est complète si l'on fait bouillir la solution alcoolique au réfrigérant ascendant. MM. Anschütz et Schultz, qui ont décrit le dérivé ammoniacal comme des aiguilles brunes fusibles à 167° ont évidemment eu un produit mélangé de quinone régénérée (t. 28, p. 307.)

Ce dérivé, qu'on peut envisager comme la *phénanthraquinonimide* $C^{14}H^8 \begin{Bmatrix} O \\ AzH \end{Bmatrix}$ donne avec les acides des combinaisons rouges très instables. L'anhydride acétique ne le transforme pas en un dérivé acétylé, mais agit comme déshydratant en produisant le composé $C^{28}H^{16}Az^2O$, à peine soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, peu soluble dans la benzine bouillante, qui l'abandonne en petites tables brunâtres. Obtenu directement par l'imide, il est en petites aiguilles jaunes.

Si l'on prolonge l'action de l'ammoniaque alcoolique sur la phénanthraquinone en opérant à 100° en tubes scellés, l'imide d'abord produite fait place à un corps presque insoluble se présentant en écailles brunes, brillantes, ainsi que l'ont déjà annoncé MM. Anschütz et Schultz (t. 28, p. 307) (2). Ce produit renferme un corps basique, soluble dans l'acide acétique chaud, et un corps indifférent, qui y est insoluble. Ce dernier se sublime en larges aiguilles jaunes, brillantes ; il se dissout dans SO^4H^2 avec une couleur bleu foncé. Sa composition se rapproche de la formule $C^{28}H^{16}Az^2$ (Anschütz et Schultz sont arrivés à $C^{14}H^{10}Az^2$), tandis que Graebe a annoncé la formation d'un com-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1641.

(2) Le mémoire complet de ces chimistes se trouve dans *Annalen der Chemie*, t. 196, p. 1.

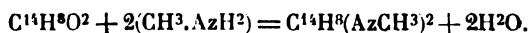
posé ayant la formule $C^{28}H^{16}Az^2$ dans l'action de l'ammoniaque aqueuse (t. 32, p. 560).

Enfin, l'action de l'ammoniaque produit encore un second dérivé basique, soluble dans l'alcool, qui paraît être celui qu'a annoncé M. de Sommaruga (t. 33, p. 324).

La *méthylamine*, en solution alcoolique, dissout à chaud la phénanthraquinone en produisant un composé cristallin jaune, qui se dépose par le refroidissement, très peu soluble dans l'alcool et se déposant de sa solution dans la benzine bouillante en petits cristaux brunâtres et brillants. C'est sans doute le composé $C^{14}H^8 \begin{Bmatrix} O \\ AzCH^3 \end{Bmatrix}$. Ce produit est converti par HCl en un corps bleu foncé, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool chlorhydrique avec une belle couleur bleue.

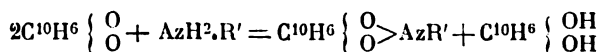
L'alcool pur décompose ce corps bleu, qui paraît être un chlorhydrate instable. L'ébullition avec l'acide chlorhydrique le détruit également en produisant un autre sel, cristallisable en aiguilles incolores.

Les eaux mères alcalines du produit $C^{14}H^8O(AzCH^3)$ abandonnent par l'évaporation de grands prismes incolores, fusibles à 185-186°, ayant pour composition $C^{16}H^{14}Az^2$; ce second produit est donc formé d'après l'équation :



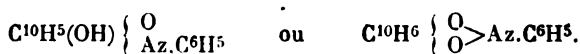
C'est une base bien caractérisée: son *chlorhydrate* $C^{16}H^{14}Az^2.HCl$ est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et cristallise en prismes incolores. L'*azotate*, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallise dans l'acide azotique dilué en fines aiguilles. Le sulfate cristallise en aiguilles groupées en mamelons, peu solubles dans l'alcool. L'*oxalate* cristallise dans l'alcool dilué bouillant en aiguilles limpides.

NAPHTOQUINONE; par M. *Plimpton*. — L'action de l'ammoniaque, en solution alcoolique, ne donne naissance qu'à des corps bruns et amorphes; mais les amines primaires produisent des composés cristallisables, dont la formation générale est représentée par l'équation :



néanmoins on n'a jamais pu isoler l'hydronaphtoquinone produite dans ces réactions.

C'est l'aniline qui produit le plus facilement cette réaction. On en ajoute un excès à la solution alcoolique de naphthoquinone, on chauffe pendant quelque temps, puis on précipite par l'eau, additionnée d'acide acétique pour maintenir l'excès d'aniline en dissolution. Le précipité produit par l'eau cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles rouges, brillantes, fusibles à 190-191° et sublimables sans décomposition. Ce corps est soluble dans l'éther et dans la benzine, peu soluble dans l'alcool froid et dans la ligroïne. Il se dissout dans SO^4H^2 avec une couleur rouge foncé et dans la potasse alcoolique, avec une couleur pourpre. Sa composition peut être représentée par la formule

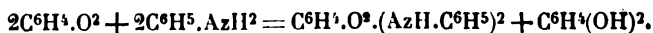


La première formule doit être écartée, car l'action du chlorure d'acétyle est nulle. En outre, le dédoublement par HCl devrait donner de l'oxynaphtoquinone, ce qui n'a pas lieu. Sous l'influence des agents réducteurs (acide sulfureux; zinc et HCl), ce dérivé fixe de l'hydrogène et se dédouble en aniline et hydro-naphtoquinone, réaction dont rend très bien compte la seconde formule.

La *paratoluidine* et la naphthoquinone fournissent de belles aiguilles rouges, fusibles à 200° et ressemblant à la combinaison précédente. Le dérivé méthylé est en aiguilles d'un rouge vif, qui fondent à 225°. Le dérivé éthylé $\text{C}^{10}\text{H}^6.\text{O}^2.\text{AzC}^2\text{H}^5$ cristallise en longues aiguilles orangées et brillantes; il fond à 139-140°.

La *diphénylamine* est sans action sur une solution alcoolique de naphthoquinone. Mais si l'on fait intervenir l'acide chlorhydrique, on obtient un corps bleu qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles brillantes. L'analyse de ce produit n'a pas encore permis d'en établir la nature.

QUINONE. — La quinone ordinaire, qui est analogue à la naphthoquinone, réagit sur 2 molécules d'amine, sans doute d'après l'équation



Les combinaisons produites par l'aniline, la méthylamine, l'éthylamine, sont peu solubles. La diphénylamine n'agit qu'en présence de HCl, en donnant un composé bleu. ED. W.

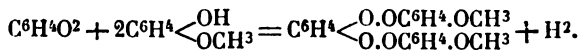
Sur la formule de la quinhydrone ; par M. H. WICHELEHAUS (1).

D'après l'auteur, le procédé de titrage employé par M. Nietzki (t. 30, p. 305), pour établir la quantité d'hydrogène nécessaire à la transformation de la quinhydrone en hydroquinone, ne donne pas de résultats constants. La coloration bleue produite par l'addition d'iode, en présence de l'amidon, dans la solution réduite par un excès de SO_2 , disparaît après un intervalle de 10 à 30 minutes et ce n'est qu'après une nouvelle addition d'iode que la coloration est persistante.

Pour apporter de nouveaux faits à l'appui de la formule $\text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{O}^6$ que l'auteur a admise pour la quinhydrone, il a eu recours aux dérivés de substitution de la quinone ou de l'hydroquinone. Les dérivés chlorés ou bromés n'ont conduit à aucun résultat, car on n'a jamais obtenu que de la quinhydrone, mais pas de quinhydrone substituée par l'union de l'hydroquinone bromée ou chlorée avec la quinone, ou de la quinone chlorée avec l'hydroquinone. Il n'en a pas été de même des dérivés méthylés.

Lorsqu'on fond la méthylhydroquinone avec la quinone, dans les rapports moléculaires ou avec un excès de quinone, on obtient de la méthylquinhydrone et de la quinhydrone en quantités à peu près égales. La première, qu'on sépare facilement de la seconde par la ligroïne bouillante qui la dissout seule, cristallise dans ce dissolvant en fines aiguilles d'un noir verdâtre ou en longues lames dentelées. L'eau la dissout à chaud, mais en la décomposant ; la solution alcoolique aussi est instable.

La quinhydrone étant d'après l'auteur le résultat de l'action de 2 molécules d'hydroquinone sur 1 molécule de quinone, la formation de la méthylquinhydrone doit être représentée par l'équation :



L'hydrogène au lieu de se dégager se porte sur l'excès de quinone pour produire la quinhydrone ordinaire.

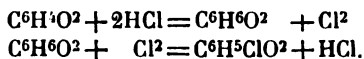
L'analyse de cette méthylquinhydrone s'accorde mieux, au moins pour le carbone, avec la formule $\text{C}^{18}\text{H}^{12}(\text{CH}^3)_2\text{O}^6$ qu'avec

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1500.

$C^{12}H^9(CH^3)O^4$. En outre, la réduction de la méthylquinhydrone produit un mélange d'hydroquinone et de méthylhydroquinone dans le rapport de 1 à 2,5-2,7. La première des deux formules conduit au rapport 1 : 2, 26; la seconde à 1 : 1, 13.

Ces faits viennent donc à l'appui de la formule $C^{18}H^{14}O^6$ proposée par l'auteur pour la quinhydrone. L'emploi de l'éthylhydroquinone conduit au même résultat. Mais la diméthylhydroquinone est sans action sur la quinone, ce qui doit être, puisque la réaction repose sur l'élimination d'atomes d'hydrogène de groupes OH et que ceux-ci font défaut dans la diméthylhydroquinone. Ces atomes d'hydrogène ne sont pas mis en liberté, mais se manifestent par des produits de réduction. C'est pourquoi il se forme de la quinhydrone dans l'action de la quinone sur les dérivés chlorés et bromés de l'hydroquinone, ce qui est inexplicable si l'on admet que la quinhydrone résulte d'une simple addition de molécules.

La production de chlorhydroquinone par l'action de HCl sur la quinone est une réaction du même ordre. Il y a d'abord production de chlore, qui agit ensuite par substitution :



L'acide bromhydrique agit de même, mais non l'acide iodhydrique, parce que l'iode n'exerce pas directement de substitution. On ne peut donc pas admettre ici non plus que la chlorhydroquinone ou la bromhydroquinone sont des produits d'addition.

Lorsqu'on introduit la quinone dans l'acide bromhydrique concentré, on obtient après 24-48 heures une bouillie cristalline de *bromhydroquinone* $C^6H^5BrO^2$; celle-ci, séparée des eaux mères, cristallise dans la ligroïne en fines aiguilles argentées. Elle fond à 110-112° et peut être sublimée par petites portions. Elle est soluble dans le chloroforme, la benzine, l'eau bouillante. On obtient en même temps un produit moins soluble dans la ligroïne et qui cristallise dans la benzine bouillante en aiguilles étoilées blanches qui fondent, après plusieurs cristallisations, à 185-186°; la composition de ce corps se rapproche de la formule $C^6H^4Br^2O$.

ED. W.

Sur la formule de la quinhydrone; par M. R. NIETZKI (1).

L'auteur commence par réfuter les objections faites par M. Wichelhaus, à son procédé de titrage de l'acide sulfureux, en présence de l'hydroquinone produite par l'action de ce réducteur sur la quinhydrone. La coloration bleue qui sert de témoin au titrage disparaît à la vérité après un temps plus ou moins long; mais c'est par suite d'une réaction secondaire provoquée par l'hydroquinone. L'auteur a bien annoncé que cette dernière est sans action sur l'iode mis en liberté, mais cette assertion était seulement relative au titrage sur lequel l'hydroquinone n'a pas d'influence immédiate. Si l'on arrête ce titrage quand la couleur de l'iodure d'amidon est manifeste, les chiffres obtenus correspondent pour la quinhydrone à la formule $C^{12}H^{10}O^4$.

Les faits relatifs à l'action de la méthylhydroquinone sur la quinone, invoqués par M. Wichelhaus à l'appui de sa formule de la quinhydrone sont susceptibles d'une autre interprétation, d'après laquelle la combinaison résultant de l'action réciproque de ces deux corps appartiendrait non à la classe des quinhydrones, mais à celle des *phénoquinones*, classe de composés découverte par M. Wichelhaus et qui a pour type la phénoquinone proprement dite, qui résulte de l'action de 1 molécule de quinone sur 2 molécules de phénol (t. 17, p. 455). En effet, la méthylhydroquinone, ne renfermant plus qu'un seul groupe OH, fonctionne comme un phénol monovalent.

Mais cette phénoquinone elle-même possède-t-elle bien la formule $C^{18}H^{14}O^4$ que lui a assignée M. Wichelhaus, quoique ses analyses s'accordent mieux avec $C^{18}H^{16}O^4$? L'auteur a cherché à résoudre cette question en employant le procédé de titrage qu'il a fait connaître pour la quinhydrone. Le résultat de ses déterminations confirme nettement la seconde formule, qui représente un produit d'addition comme la formule $C^{12}H^{10}O^4$ pour la quinhydrone.

Il paraît d'après cela que la quinone peut fixer 2 molécules d'un phénol monatomique ou 1 molécule d'un phénol diatomique. Cette proposition est justifiée par la combinaison que produit la résorcine et qu'on obtient facilement en mélangeant ce phénol

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1979.

avec la quinone, en solution benzinique chaude. Ce corps, qu'on peut nommer *résoquinone*, cristallise en aiguilles presque noires, d'un rouge grenat par transmission, avec des reflets verts; il est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins soluble dans la benzine froide. Il fond vers 90°, mais non sans altération. Sa formule, établie par la méthode volumétrique de l'auteur, est $C^{12}H^{10}O^4$.

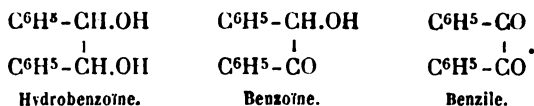
ED. W.

Recherches sur l'hydrobenzoïne et sur la série stilbénique ;
par M. Th. ZINCKE (1).

L'auteur s'occupe dans le présent mémoire de l'oxydation de l'hydrobenzoïne et de l'isohydrobenzoïne, ainsi que de l'action de PCl^5 sur ces composés. Ce mémoire, dont un extrait a déjà été publié (t. 29, p. 318), est suivi d'une note sur l'isomérisie des deux hydrobenzoïnes que nous ne pouvons que signaler et qui a pour but d'établir la nature physique de cette isomérisie, déjà mise en avant par MM. Forst et Zincke.

Lorsqu'on oxyde l'hydrobenzoïne et l'isohydrobenzoïne par l'acide chromique, on obtient, dans les deux cas, comme produit final, de l'acide benzoïque. Ce résultat avait déjà été observé par MM. Forst et Zincke (t. 25, p. 220).

L'acide azotique conduit à un résultat différent. Il transforme comme on sait l'hydrobenzoïne en benzoïne et benzile, par deux réactions très simples, que les formules suivantes mettent en évidence :



Un examen attentif a fait voir que l'isohydrobenzoïne fournit les mêmes produits. Or, la formation de la benzoïne par l'isohydrobenzoïne ne s'expliquerait pas si l'on admettait pour cette der-

nière la formule $C^6H^5-C(OH)^2$; cette formule doit donc être rejetée.

Action de PBr^5 . — Cette action donne facilement naissance à des dibromures. On isole ceux-ci en arrosant le produit d'alcool,

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 198, p. 115 à 141 et 191 à 203.

le lavant avec de l'alcool et de l'éther, puis le faisant cristalliser dans le xylène bouillant. Le bromure de l'hydrobenzoïne et celui de l'isohydrobenzoïne, se présentent en aiguilles aplaties, et fondent l'une et l'autre à 237°. L'action du benzoate et de l'acétate d'argent sur ces bromures, donne naissance simultanément aux éthers de l'hydro- et de l'isohydrobenzoïne.

Action de PCl_5 . — Nous n'avons rien à ajouter à ce qui a été antérieurement publié sur les produits de cette réaction (voir t. 29, p. 318), ainsi que sur la régénération de l'hydro- et de l'isohydrobenzoïne, à l'aide des chlorures résultant de cette réaction et des conclusions qu'en tire l'auteur. ED. W.

Action de l'acide sulfurique étendu sur l'hydrobenzoïne et sur l'isohydrobenzoïne; par MM. A. BREUER et Th. ZINCKE (1).

Cette action donne naissance, comme l'ont déjà montré les auteurs à deux anhydrides $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}$ fusibles, l'un à 131-132°; l'autre à 101-102°,5 (voir t. 29, p. 213). Le mémoire actuel, qui est un développement de la note que nous rappelons, renferme outre des considérations théoriques, déjà exposées sommairement, la description de ces anhydrides et leurs réactions.

L'anhydride de l'hydrobenzoïne cristallise en prismes clinorhombiques brillants. Angle de 82°37'; rapport des axes = 0,49581 : 1 : 1,48163. Il sont clivables suivant *p*. Celui de l'isohydrobenzoïne cristallise dans le même système : angle de 81°,8; rapport des axes = 0,5254 : 1 : 1,4187; clivable suivant *g*¹. Le second est plus soluble que le premier dans l'alcool, l'un et l'autre sont solubles dans la benzine, le chloroforme, l'acide acétique, moins solubles dans le pétrole léger.

Fondus, ces anhydrides se concrètent en masses vitreuses qu'on amène facilement à l'état cristallisé par les dissolvants; les cristaux sont identiques avec les cristaux primitifs et les anhydrides restent donc inaltérés par la fusion. Chauffés à 150-160°, ils commencent à émettre l'odeur de l'essence d'amandes amères; mais la décomposition est incomplète, même à 250°. La décomposition fournit dans les deux cas, de l'aldéhyde benzoïque et du stilbène :

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 198, p. 141 à 190 et 272.



L'anhydride qui a échappé à la décomposition, ne se transforme pas dans son isomère.

Action des acides et de leurs anhydrides. — On devait s'attendre à obtenir les éthers des deux hydrobenzoïnes.

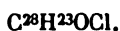
L'anhydride benzoïque ne s'unit pas, même au delà de 160°, aux anhydrides $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}$; il en est de même de l'anhydride acétique. Lorsqu'on chauffe l'anhydride de l'hydrobenzoïne avec l'acide benzoïque à 240°, il se forme beaucoup d'aldéhyde benzoïque et de stilbène, et une très petite quantité du benzoate d'hydrobenzoïne. L'isoanhydride n'a pas donné trace d'éther benzoïque correspondant.

L'acide acétique conduit à un résultat plus précis : chauffé avec l'hydroanhydride, à 160-170°, il le transforme presque totalement en acétate correspondant. Par contre, il n'agit sur l'isohydroanhydride que vers 250°, en le décomposant en aldéhyde benzoïque et stilbène, et en ne produisant que des traces d'acétate.

Ces réactions, comme on le voit, sont loin de jeter quelque lumière sur les relations des deux hydrobenzoïnes.

Action de PCl_5 . — L'hydroanhydride ne donne que le chlorure fusible à 192° et un peu de produits résineux. L'isohydroanhydride fournit le même chlorure, mais beaucoup plus de résine.

Cette résine a cristallisé en partie après deux ans. La partie cristallisée, séparée du reste de résine par l'éther, fond d'abord à 87°, et, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, à 149-150°. La composition des cristaux est exprimée par la formule



Action de l'acide chromique. — On devait s'attendre à obtenir les mêmes produits d'oxydation qu'avec les hydrobenzoïnes ; mais il n'en est rien et l'on obtient, outre de l'acide benzoïque et autres produits secondaires, un produit d'oxydation $\text{C}^{28}\text{H}^{22}\text{O}_3$, qui est absolument le même pour les deux anhydrides.

Pour cette oxydation, on arrose l'anhydride d'acide acétique cristallisable, et on y ajoute une solution acétique d'acide chromique, puis on fait bouillir. Après quelques minutes, on étend d'eau et le produit d'oxydation se sépare sous forme résineuse ou cristalline. Après l'avoir lavé à l'eau, on le fait cristalliser dans l'alcool chaud, qui l'abandonne en lamelles. Les eaux mères

alcooliques renferment un autre composé que l'on précipite sous la forme d'une huile qui cristallise à la longue; ce second produit cristallise dans un mélange de ligroïne et de benzine, en fortes aiguilles incolores, fusibles à 143-144°. Ce composé paraît être identique avec un produit de réduction de $C^{28}H^{22}O^3$.

Le composé $C^{28}H^{22}O^3$ est soluble dans la benzine et dans le chloroforme, peu soluble dans le pétrole léger et dans l'alcool froid. Il fond à 154,5-155°. La formation de ce corps tendrait à prouver qu'il faut doubler la formule des hydrobenzoïnes, et l'écrire $C^{28}H^{21}O$.

Une ébullition prolongée de $C^{28}H^{22}O^3$ avec l'acide chromique, le convertit en un corps $C^{28}H^{20}O^3$ ou $C^{28}H^{20}O^4$, fusible à 97-98°, et cristallisable dans l'alcool en grandes tables. Ce nouveau corps paraît appartenir à la série du lépidène $C^{28}H^{20}O$.

Action de IH et du phosphore. — Si l'on chauffe le composé $C^{28}H^{22}O^3$ avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, vers 200°, dans des tubes scellés, il se produit une forte pression, et il se forme une couche huileuse qui ne tarde pas à se concréter. Ce produit abandonne du *dibenzyle* lorsqu'on le distille dans un courant de vapeur d'eau, et il reste un corps qui cristallise dans l'alcool bouillant faible en larges aiguilles dentelées, fusibles à 144-145°. La formule brute de ce corps est $C^{15}H^{13}O^2$; elle n'offre aucune relation simple avec le composé $C^{28}H^{22}O^3$. Ce produit de réduction, qui ne s'observe pas si l'on n'opère que vers 160°, résulte donc d'une réaction complexe. L'oxydation par l'acide chromique le convertit en benzophénone.

Action de IH sur les anhydrides des hydrobenzoïnes. — L'hydroanhydride et l'isohydroanhydride donnent l'un et l'autre le même produit de réduction, le *dibenzyle*, comme ils donnent le même produit d'oxydation.

Action des acides chlorhydrique et sulfurique et du chlorure de benzoyle. — L'acide sulfurique à 20 % n'agit sur les anhydrides $C^{14}H^{12}O$ que vers 200-210°, en les transformant en une huile épaisse, distillable avec la vapeur d'eau. Ce produit est l'aldéhyde *diphénylacétique*. Sa formation n'est pas accompagnée de celle du stilbène ni de l'aldéhyde benzoïque. L'acide chlorhydrique concentré attaque les anhydrides beaucoup plus facilement. Il se produit du chlorure d'hydrobenzoïne en même temps que de l'aldéhyde diphénylacétique.

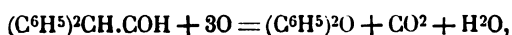
Le chlorure de benzoyle agit comme le chlorure de phosphore. Il convertit les deux anhydrides en un chlorure fusible à 192°.

Aldéhydes fournies par les hydrobenzoïnes. — Les composés liquides volatils obtenus dans l'action des acides sur les hydrobenzoïnes et leurs anhydrides se comportent comme des aldéhydes. Celles-ci sont-elles identiques dans les deux cas, chimiquement et physiquement, c'est ce que les auteurs ne peuvent encore préciser avec certitude ; mais il n'y a guère de doute que le produit aldéhydique est l'aldéhyde diphénylacétique $(C^6H^5)_2CH.CO.H$, quoiqu'il ne fournisse pas l'acide diphénylacétique par oxydation ; cet acide ne se forme que dans l'action de la potasse alcoolique et encore comme produit secondaire.

L'aldéhyde diphénylacétique distille à 315° ; une ébullition prolongée provoque une déshydratation.

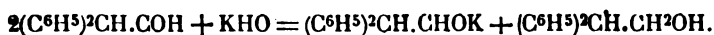
Conservée pendant plusieurs semaines, elle se convertit en une bouillie de cristaux qui, purifiés par cristallisation dans l'alcool, fondent à 212-214°, pour l'aldéhyde dérivée de l'hydrobenzoïne ; à 167-168°, pour celle que fournit l'isohydrobenzoïne. Les premiers renferment 73,15 % C et 7,59 H ; les seconds, 81,92 C et 7,39 H. Dans un cas, la première aldéhyde a donné, comme l'isoaldéhyde, les cristaux fusibles à 167°. Ces corps sont évidemment le résultat d'une oxydation.

Les agents oxydants convertissent la diphénylaldéhyde en benzophénone :

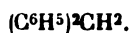


sans qu'il se produise d'acide diphénylacétique, celui-ci étant lui-même très oxydable.

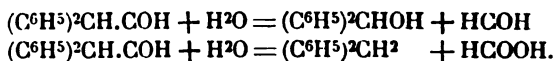
On pouvait espérer que l'aldéhyde diphénylacétique se comporterait comme les aldéhydes aromatiques en général, à l'égard de la potasse alcoolique ; c'est-à-dire en donnant l'acide et l'alcool correspondants :



Néanmoins, l'acide diphénylacétique ne se produit ainsi que d'une façon très secondaire, et les produits principaux de la réaction sont le *benzhydrol* $C^{13}H^{12}O$ et le *diphénylméthane*



L'interprétation la plus probable de la formation de ces composés est exprimée par les équations :



L'aldéhyde et l'acide formiques représentés dans ces équations, donnent lieu sans doute à d'autres combinaisons, en compliquant la réaction.

ED. W.

Sur l'aspidospermine ; par M. G. FRAUDE (1).

De nouvelles analyses établissent pour cet alcaloïde du *Quebracho blanco* la formule $\text{C}^{22}\text{H}^{30}\text{Az}^2\text{O}^2$ (le *Quebracho colorado* paraît contenir un alcaloïde différent).

Dans la préparation précédemment indiquée (t. 33, p. 137), on peut précipiter l'aspidospermine restée dans les eaux mères par l'acide phosphotungstique ; le précipité est traité par l'eau de baryte, et, après avoir précipité l'excès de baryte par CO^2 , on sèche le précipité à basse température et on l'épuise par l'alcool.

L'aspidospermine se dissout dans 6000 p. d'eau à 14° ; la solution est amère. Elle exige, à la même température, 48 p. d'alcool à 99 centièmes et 106 p. d'éther absolu.

Chauffée avec une solution d'acide perchlorique, l'aspidospermine donne une coloration rouge. Lorsqu'on ajoute une parcelle de peroxyde de plomb à l'aspidospermine arrosée d'une goutte de SO^4H^2 , il se produit une coloration d'abord brune, puis rougerise ; la couleur est violette si la base est impure. Le bichromate de potassium produit de même une coloration olive. Le chlore ne produit pas de coloration, mais transforme la base, en suspension d'eau, en une masse floconneuse blanche, insoluble dans HCl . Ce composé chloré fond à 145° en brunissant. L'eau bromée agit comme le chlore.

Sulfate d'aspidospermine $(\text{C}^{22}\text{H}^{30}\text{Az}^2\text{O}^2)^2.\text{SO}^4\text{H}^2$. Préparé avec un excès de base, qu'on enlève ensuite par l'éther, ce sel cristallise par la concentration en faisceaux d'aiguilles contenus dans une eau-mère sirupeuse. Une dessiccation de celle-ci à 125° laisse ce sel sous la forme d'une résine dure et friable, très soluble dans l'eau et soluble dans l'alcool.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1560.

Le *chlorhydrate* ($C^{22}H^{30}Az^2O^2$) $^3 \cdot 4HCl$ ressemble au sulfate. Le *chromate* est un précipité jaune qui verdit à l'air. Le *chloroplatinate* est un précipité jaune qui produit une coloration violette lorsqu'on le fait bouillir avec un excès de $PtCl^4$.

La solution du chlorhydrate donne des flocons jaunâtres avec l'iodomercurate de potassium ; des flocons blancs avec le sulfo-cyanate ; un précipité brun avec l'iodure ioduré de potassium ; un précipité jaune avec l'acide picrique et un précipité blanc avec le tannin.

Enfin, cette solution réduit la liqueur de Fehling. ED. W.

Emploi de l'acide perchlorique comme réactif des alcaloïdes ;
par M. G. FRAUDE (1).

Lorsqu'on fait bouillir un instant une trace d'*aspidospermine* avec quelques centimètres cubes d'une solution d'acide perchlorique (densité 1,13), il se produit une coloration rouge fuchsine, qui persiste durant des semaines. Les bases de l'opium et du quinquina, ainsi que la vératrine, l'atropine, la nicotine, la conicine, ne donnent aucune coloration. Mais la *strychnine* produit une coloration jaune rougeâtre, et la *brucine* une coloration rappelant celle du vin de Madère foncé. On obtient les mêmes réactions en dissolvant la base dans l'acide sulfurique étendu, ajoutant un peu de chlorate de potassium et faisant bouillir ; mais l'oxydation va facilement trop loin.

On reconnaît ainsi 0^{mg},2 d'*aspidospermine*, 0^{mg},6 de *brucine* et 0^{mg},4 de *strychnine*.

Les réactions produites par l'acide perchlorique avec certains alcaloïdes se distinguent des autres réactions colorées de ces bases par leur persistance. ED. W.

Sur un composé quinonique contenu dans l'*agaricus atro-*
***mentosus* ;** par M. W. THORNER (2).

Ce composé, dont l'auteur a indiqué la préparation (t. 31, p. 330), est soluble dans les alcalis avec une couleur jaune, insoluble dans la chaux et la baryte. La solution alcoolique rouge donne

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1558.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1630.

au spectroscope une forte bande entre B et D ; après addition d'ammoniaque l'absorption se manifeste dans le jaune et le vert, en diminuant vers le bleu. Cette solution additionnée d'ammoniaque en excès donne immédiatement un dépôt cristallin vert sale, qui est le sel d'ammonium, tandis que le liquide se colore en violet. Le sel d'ammonium n'est soluble que dans l'eau et dans l'alcool faible, avec une belle couleur violette ; il perd très facilement son ammoniaque. La solution aqueuse de ce sel donne des précipités diversement colorés, quelquefois cristallins, avec les solutions métalliques.

Le sel de baryum est un précipité couleur de chair composé de lamelles et de prismes microscopiques. Il perd 9,35% d'eau à 135° et devient d'un gris d'argent. Le sel sec a pour composition $C^{14}H^6O^4Ba$ et paraît constituer un mélange de sel neutre et de sel acide.

L'auteur a cherché à préparer le dérivé benzoylique correspondant au dérivé diacétylé, en chauffant la quinone avec de l'anhydride benzoïque à 170°. Le produit, très difficile à purifier, cristallise dans le chloroforme alcoolique en petites aiguilles jaunes qui fondent à 285° en se décomposant.

La plupart des agents oxydants attaquent très profondément la quinone. L'acide azotique étendu fournit seul une réaction nette : il se produit de l'acide picrique et de l'acide oxalique, ainsi qu'une petite quantité d'un corps nitré jaune, à peine cristallin, qui est soluble seulement dans l'alcool et dans le chloroforme et qui fond à 260° en se décomposant.

L'acide sulfureux aqueux ou le bisulfite de sodium n'attaque la quinone que vers 150° en produisant des aiguilles d'un brun noir, à éclat métallique, insolubles dans tous les dissolvants, et qui régénèrent le composé primitif par l'action des alcalis.

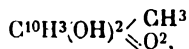
La solution alcoolique de la quinone, chauffée avec HCl concentré et du zinc, se décolore et il se sépare une masse jaunegris, qu'il faut laver avec de l'alcool, à l'abri de l'air. L'acide iodhydrique fournit le même produit. Celui-ci (peut-être une hydroquinone) est une poudre cristalline insoluble dans tous les dissolvants et qui régénère très facilement le produit primitif.

Le liquide alcoolique séparé du produit de réduction insoluble abandonne par l'addition d'eau un composé floconneux qui cristallise dans l'éther en belles aiguilles blanches, fusibles à 162-164°.

Ce corps ne régénère pas le produit initial par l'action des oxydants, qui paraissent ne pas l'attaquer.

La distillation de la quinone avec la poudre de zinc, n'a donné aucun résultat intéressant.

La quinone en question, $C^{11}H^8O^4$ offre la composition d'une méthyldioxy-naphtoquinone.



Cependant aucune réaction ne permet encore de présumer sa constitution.

Les eaux mères de la préparation de cette quinone, évaporées à sec, abandonnent à la potasse un acide qui, remis en liberté, cristallise dans l'alcool. Cet acide est insoluble dans l'eau et peu soluble dans les dissolvants autres que l'alcool. Il fond à 54°. Les sels alcalins sont solubles dans l'eau chaude et se séparent par le refroidissement sous forme gélatineuse.

ED. W.

Sur un nouvel acide contenu dans l'agaricus integer ;

par M. W. THERNER (1).

Ce champignon, très abondant, fournit facilement, lorsqu'on l'épuise par l'alcool, 19 à 20 % de son poids (après dessiccation). de mannite. L'eau mère alcoolique, décolorée pour le noir animal et évaporée à sec, laisse un résidu presque blanc. Celui-ci, après avoir été privé par l'eau du reste de la mannite et avoir été épuisé par l'alcool pour enlever les produits basiques, se dissout dans la soude additionnée d'alcool. Après avoir chassé l'alcool au bain-marie, on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution. On obtient ainsi une huile qui se concrète par le refroidissement. Ce produit cristallise dans l'alcool en petites aiguilles fusibles à 69,5—70°. C'est un acide qui a pour composition $C^{15}H^{30}O^2$.

Il est soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme, l'alcool bouillant, moins soluble dans la ligroïne, l'alcool froid, l'acide acétique, insoluble dans l'eau. Les sels alcalins sont peu solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud. Le sel d'ammonium cristallise en lamelles ; les autres sels alcalins sont floconneux ou gélatineux. Les sels de Ca, Ba, Mg, Pb, Ag, sont des précipités

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1635.

floconneux insolubles. Le sel de plomb fond à 113-114°. L'analyse de tous ces sels montre qu'ils constituent des mélanges de sels neutres et de sels basiques. ED. W.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur la fabrication de l'acide sulfurique.

(*Chemische Industrie*, t. 3, p. 138.)

Pour éviter l'emploi des chambres de plomb dans la fabrication de l'acide sulfurique, M. Houzé propose de faire réagir à une température inférieure au rouge, l'acide sulfureux sur de l'air et de la vapeur d'eau surchauffés. L'acide sulfurique formé est condensé dans une série de vases en grès. On peut, en outre, entreprendre la distillation de l'acide dans ce même appareil de condensation plongé dans de la vapeur ou de l'air surchauffés.

H. D.

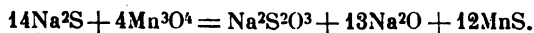
Fabrication des alcalis:

(Brevet anglais 339, du 28 janvier 1879. — *Chemische Industrie*, t. 3, p. 57.)

On élimine les sulfures des eaux mères brutes en y ajoutant un hydrate d'oxyde de manganèse, particulièrement l'hydrate de Mn^3O^4 . Après un contact prolongé, il se produit les réactions suivantes :



et



L'oxyde de manganèse est préparé en précipitant une solution de sulfate ou de chlorure de manganèse par la chaux ou la magnésie et insufflant de l'air dans le mélange.

Les composés de manganèse précipités durant la purification, sont dissous dans l'acide chlorhydrique, ou mélangés à la solution de chlorure de manganèse provenant de la préparation du chlore par le procédé Weldon.

H. D.

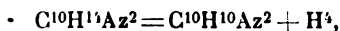
Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Recherches sur la nicotine; par MM. A. CAHOURS et A. ÉTARD.

I. Dans une première note (*Comptes rendus*, t. 88, p. 999) rappelant les relations qui existent entre la nicotine et la pyridine, relations établies par la formation abondante d'acide nictianique ou carbopyridique dans l'oxydation de la nicotine, nous avons émis l'idée que cette base pouvait être considérée, d'après sa formule, comme de la dipyridine plus 4 atomes d'hydrogène



et que, par soustraction d'hydrogène, nous devons obtenir de la dipyridine, celle-ci formant le groupement fondamental de la nicotine.

II. Parmi les agents de déshydrogénation, nous nous sommes arrêtés, après un certain nombre d'essais, au soufre qui réagit par voie de substitution.

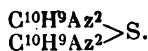
Chauffe-t-on progressivement un mélange de 100 parties de nicotine et de 20 parties de soufre, la nicotine étant à desscin employée en excès, on observe à partir de 140° le dégagement d'un gaz qui n'est autre que l'hydrogène sulfuré : le soufre agit donc d'abord sur la nicotine en la déshydrogénant. En prolongeant la chauffe sans dépasser la température de 150 à 155°, le gaz continue à se dégager pendant un certain temps. Vers 160 à 170°, la masse, parfaitement fluide, prend une belle coloration vert de chrome : il faut s'arrêter alors et bien se garder de franchir cette limite. Le produit de la réaction étant abandonné dans un endroit frais, on voit s'en séparer en abondance, au bout de quelques jours, des cristaux prismatiques d'un beau jaune de soufre, dont la longueur et la largeur atteignent plusieurs millimètres.

On les sépare, au moyen de la trompe, de la majeure partie du liquide huileux qui les souille et qui consiste principalement en nicotine inaltérée tenant en solution des dérivés sulfurés ; on lave à l'éther froid, et on joint cet éther au liquide huileux. Ce mélange, quand il est riche en éther, laisse, au bout de quelque temps d'exposition dans un lieu frais, déposer une nouvelle quantité de cristaux jaunes. Finalement, on dissout le produit brut dans de l'alcool bouillant additionné de noir animal et l'on filtre ; par le refroidissement lent de cette solution, il se sépare une abondante cristallisation. On obtient en produit pur le poids du soufre employé, et on récupère la nicotine excédente.

Ces cristaux, soumis à l'analyse, nous ont donné des nombres conduisant à la formule :

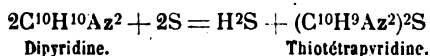
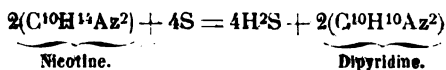


dérivant de 2 molécules de nicotine unies par l'intermédiaire du soufre et que nous pouvons écrire :



Suivant notre pensée primitive, d'après laquelle la nicotine $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Az}^2$ renfermerait un groupement de dipyridine, nous appellerons ce nouveau corps *thiotétrapyridine*.

Le soufre agissant sur la nicotine enlève 4 atomes d'hydrogène, l'amenant ainsi à l'état de dipyridine hypothétique ; puis, poursuivant son action sur 2 molécules de ce nouveau corps, S se substitue à H^2 , par une réaction analogue à celle qui donne naissance à la thianiline, pour fournir le dérivé qui nous occupe.



Thiotétrapyridine $\text{C}^{20}\text{H}^{18}\text{Az}^4\text{S}$. — Ce corps, dont la couleur rappelle celle du soufre, est peu soluble dans l'alcool froid, mais s'y dissout en grande quantité à chaud ; il est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans la benzine et moins encore dans l'éther. Son point de fusion est situé à 155° . Sa forme cristalline simule un prisme hexagonal régulier, mais on observe, sur les deux bases de ce prisme et sur deux de ses faces, une gouttière

qui montre qu'il est maculé; le cristal paraît appartenir au type du prisme clinorhombique.

La réaction de la thiotétrapyridine est neutre au tournesol. Ses solutions alcooliques n'ont pas de pouvoir rotatoire. Soumise à la distillation sèche, elle perd de l'hydrogène sulfuré et se décompose en donnant des produits sulfurés condensés, dont la solution chlorhydrique est jaune orangé, et dont les chloroplatinates et chloromercurates sont amorphes. Par l'action prolongée de la chaleur, il se dépose des produits charbonneux, et il distille une petite quantité d'un corps oléagineux sur la nature duquel nous reviendrons. Ces observations montrent l'importance qu'il y a à ne pas dépasser dans la préparation de la thiotétrapyridine la température que l'expérience nous a indiquée.

Chlorhydrate de thiotétrapyridine $C^{20}H^{18}Az^4S, 2HCl$. — La thiotétrapyridine se dissout très abondamment dans l'acide chlorhydrique étendu; la solution, qui possède une coloration jaune d'or, brunit légèrement quand on l'évapore à froid sur l'acide sulfurique. Lorsque la liqueur primitive, qu'on concentre autant que possible, est arrivée à l'état de sirop, elle se prend en masse sous de légères influences. Ces masses, composées de fines aiguilles, sont purifiées par compression entre des doubles de papier et dessiccation sur l'acide sulfurique; elles possèdent la composition ci-dessus.

Le chloroplatinate $C^{20}H^{18}Az^4S, 2HCl.PtCl^4$ est un précipité jaune amorphe.

Le chloromercurate $C^{20}H^{18}Az^4S, HCl, 2HgCl^2$ est un précipité blanc, soluble dans l'eau bouillante et chargée d'acide chlorhydrique, d'où il se dépose en aiguilles microscopiques entrecroisées.

Les sels de thiotétrapyridine présentent en outre les réactions suivantes :

La potasse et la soude donnent un précipité blanchâtre, amorphe, de base libre.

L'acide picrique donne un précipité soluble à chaud et cristallisant en aiguilles groupées.

Le chlorure d'or forme avec le chlorhydrate un précipité amorphe, soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose sous forme de paillettes micacées, brillantes, d'un beau jaune.

Le cyanure et l'iodure de potassium donnent des précipités jaunâtres, solubles dans l'eau bouillante.

Avec le bichromate de potassium, on obtient un précipité jaune.

L'eau de brome provoque la formation d'un précipité jaune, fusible dans l'eau chaude et se déposant en gouttes pesantes.

III. ACTION DES MÉTAUX SUR LA THIOTÉTRAPYRIDINE.

La première réaction qu'il importait de tenter sur la thiotétrapyridine, était sa désulfuration par l'action de métaux ayant, comme le cuivre, une affinité prépondérante pour le soufre.

Nous avons montré (*Comptes rendus*, t. 90, p. 277) qu'en chauffant par petites portions à feu nu, un mélange intime de 1 partie de thiotétrapyridine pulvérisée et de 2 parties de cuivre pulvérulent, préparé par réduction de son oxyde au moyen de l'hydrogène, ou par voie électrolytique, il distillait une huile sensiblement incolore, dont les rendements peuvent aller jusqu'à 70 % du poids du dérivé sulfuré. Cette huile, soumise à la distillation, passe du premier coup et jusqu'à la dernière goutte à 274-275°.

Les analyses que nous en avons faites nous ont conduits à la formule $C^{10}H^{10}Az^2$, qui est celle de la dipyridine.

Une partie de la thiotétrapyridine, soumise à la distillation sèche en présence du cuivre, se décompose en donnant des produits charbonneux, dont nous avons constaté la présence dans le sulfure de cuivre résultant de la réaction, et en fournissant de l'hydrogène sulfuré qui fixe de l'hydrogène sur l'autre portion, de sorte que la molécule $(C^{10}H^9Az^2)^2S$, qui devrait donner par désulfuration $C^{10}H^9Az^2$, ou plutôt son polymère $(C^{10}H^9Az^2)^2$, donne $C^{10}H^{10}Az^2$ dont nous appuierons plus loin la formule par d'autres considérations et d'autres expériences. La poudre d'argent et le mercure donnent les mêmes résultats que le cuivre, mais les rendements sont beaucoup plus faibles (1). Enfin l'huile dont nous avons signalé la formation dans la distillation sèche pure et simple de la thiotétrapyridine, est encore de la dipyridine.

Isodipyridine $C^{10}H^{10}Az^2$. — On sait qu'Anderson, en soumettant la pyridine C^5H^5Az à l'action du sodium, obtint un corps cristallisé polymère $C^{10}H^{10}Az^2$, la dipyridine; la liquidité de notre

(1) La potasse alcoolique que l'on peut regarder comme un hydrogénant transforme à 180° en vase clos la thiotétrapyridine en isodipyridine.

produit nous fit penser qu'il n'était pas identique avec celui d'Anderson ; nous nous sommes assurés, en examinant les réactions de notre base, qu'elle est isomérique avec la dipyridine solide, aussi lui avons-nous donné le nom d'*isodipyridine*.

L'*isodipyridine* est un liquide peu mobile, incolore lorsqu'il est récemment préparé ; il se colore à la longue en brun. Il bout à 274-275°, et ne se solidifie pas à - 20°. Il n'a pas de pouvoir rotatoire. Sa densité à 13° est de 1,124. Soluble dans l'alcool, il est très peu soluble dans l'eau chaude et moins encore dans l'eau froide. Son odeur rappelle celle de certains champignons, elle est très caractéristique.

Le *chlorhydrate d'isodipyridine* en solution aqueuse est jaune, bien que la base soit incolore ; il brunit à l'air et ne cristallise pas. La potasse, la soude et l'ammoniaque en précipitent la base.

Le *chloroplatinate d'isodipyridine* $(C^{10}H^{10}Az^2HCl)^2PtCl_4 + 2H_2O$ est un précipité floconneux jaune devenant cristallin. Il se dissout dans l'eau vers 70° et se dépose en belles tables rouge-brun. Par l'action prolongée de l'eau bouillante, il donne un dérivé organoplatinique insoluble, comme le font la plupart des bases pyridiques.

Chloromercurate d'isodipyridine $C^{10}H^{10}Az^2HCl + HgCl_2$. — Beau sel en écailles satinées d'un éclat verdâtre, altérables dans l'eau comme le chloroplatinate.

Ferricyanhydrate d'isodipyridine $4C^{10}H^{10}Az^2, Fe^2Cy^{12}H_6 + 4H_2O$. Aiguilles d'un brun-vert, brillantes, qui se déposent au bout de quelques heures quand on additionne la solution d'un sel de dipyridine de ferricyanure de potassium.

Les solutions d'*isodipyridine* libre sont précipitées en blanc par l'azotate d'argent neutre ; le bichlorure de mercure donne un précipité blanc soluble dans l'eau bouillante. Le sulfate cuivrique ne fournit pas de précipité.

Le chlorhydrate de dipyridine ne subit aucune modification sous l'influence du sulfate de cuivre. L'eau de brome produit un précipité jaune, l'iode un précipité brun chocolat. Le perchlorure de fer donne une réaction caractéristique ; il ne se forme pas de précipité, mais par l'ébullition soutenue pendant quelques minutes des deux solutions, il se développe une riche coloration rouge-orangé vif. Toutes ces réactions différencient

nettement l'isodipyridine de la dipyridine d'Anderson, solide et fusible à 108°.

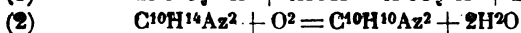
OXYDATION DE LA NICOTINE. — Les formules de la thiotétrapyridine, puis de la dipyridine rendent les hypothèses que nous avons faites au début de ce mémoire sur la constitution de la nicotine, très vraisemblables ; nous sommes arrivés à soustraire 4 atomes d'hydrogène à la nicotine et à mettre à nu le radical $C^{10}H^{10}Az^2$ que nous supposons exister dans cet alcaloïde.

Mais ayant obtenu ce dernier résultat par une réaction pyrogénée, toujours plus ou moins destructive, nous avons cru devoir le contrôler par une réaction directe. Si l'isodipyridine est le noyau fondamental stable de la nicotine, et si cette dernière n'est que son dérivé d'addition hydrogénée, ainsi que les expériences précédentes semblent nous le montrer, on devra, par oxydation ménagée, enlever à la nicotine 4 atomes d'hydrogène avant d'attaquer son noyau central et obtenir encore de l'isodipyridine.

M. Laiblin a montré qu'en oxydant la nicotine par l'acide azotique, on obtenait de l'acide carbopyridique, acide en C^6 : nous ne pouvions donc pas employer cet oxydant trop énergique. Nous avons essayé successivement, et sans résultat, l'oxydation par l'acide chromique, le permanganate de potassium, le manganate de potassium alcalin et l'hypochlorite de sodium plus ou moins étendus ; finalement, nous avons obtenu le résultat cherché avec le ferricyanure de potassium en solution alcaline étendue.

Dans 3 litres d'eau, on ajoute 150 grammes de potasse en plaques et 16 grammes de nicotine et on maintient à 60° ; dans ce mélange, on verse en dix fois environ une solution de 131 grammes de ferricyanure dans 500 grammes d'eau. On n'ajoute une nouvelle dose de ferricyanure qu'après quelques minutes, lorsque la masse liquide, d'abord verdâtre, s'est décolorée. La réaction finie, on distille le liquide alcalin tant qu'il passe des alcaloïdes, on acidule les eaux condensées, puis on les concentre, après quoi on déplace les bases organiques par la potasse, et on les enlève par agitation avec l'éther. Après avoir chassé l'éther, on obtient une huile qui, soumise à la distillation fractionnée, donne de la nicotine inaltérée, bouillant à 242° et de l'isodipyridine passant à 274-275°. Cette séparation se fait sans trop de difficulté, vu l'écart des points d'ébullition. On peut arriver à une séparation plus complète et plus facile en traitant le

mélange de nicotine et d'isodipyridine par plusieurs volumes d'eau froide, qui précipitent cette dernière sous la forme d'une huile dense. On peut précipiter l'isodipyridine, dans les eaux-mères étendues, à l'état de chloroplatinate, moins soluble que celui de nicotine. Les équations suivantes rendent compte de cette oxydation :



Nicotine.

Dipyridine.

Les rendements ont été d'environ 20 % dans notre expérience, et nous avons pu constater, par comparaison directe, que l'isodipyridine provenant de cette oxydation, était identique avec celle résultant de la désulfuration de la thiotétrapyridine, ce qui montre que cette dernière n'est pas un radical doublé ($\text{C}^{10}\text{H}^9\text{Az}^2$)²; d'ailleurs le point d'ébullition 274-275° de l'isodipyridine suffit à écarter cette hypothèse; ce point, voisin de celui de la nicotine, est celui d'une molécule en C^{10} et non en C^{20} .

De l'ensemble de ces expériences concordantes, il résulte que l'on est fondé à considérer la nicotine comme un hydrure d'isodipyridine et à écrire sa formule $[\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Az}^2, \text{H}^4]$.

IV. OXYDATION DE LA THIOTÉTRAPYRIDINE. — La thiotétrapyridine, oxydée par l'acide azotique étendu, donne de l'acide sulfurique dont on peut se débarrasser par précipitation au moyen de l'azotate de baryum; la pesée de ce sulfate fournit un bon moyen de dosage du soufre dans la base sulfurée. En concentrant la solution privée d'acide sulfurique, on obtient un sirop azotique qui, au bout de quelques jours, laisse déposer des cristaux mamelonnés, qui constituent une combinaison d'acide nicotianique et d'acide azotique. On sait, en effet, que les acides de la série pyridique peuvent, par leur azote, s'unir aux acides minéraux. Ces cristaux, ainsi que leur eau-mère, ont été traités par l'eau, neutralisés et précipités par l'azotate d'argent; le précipité, dissous dans l'eau bouillante, laisse déposer des aiguilles de nicotianate d'argent. Ce sel, décomposé par H^2S , donne de l'acide nicotianique, fusible à 228-229°, et identique avec l'acide carboxyridique ou nicotianique de M. Laiblin. Nous en avons transformé une portion en pyridine.

La thiotétrapyridine, comme la nicotine, donne donc, quand on l'oxyde par l'acide azotique, de l'acide nicotianique.

V. DISTILLATION SÈCHE DE LA NICOTINE. — Cette opération peut s'effectuer sur de fortes quantités et sans aucun danger, en produisant la vapeur de nicotine dans une bouteille à mercure placée horizontalement sur un fourneau à couronne de Wiesenegg, et en donnant issue à cette vapeur par un tube recourbé, mastiqué dans une ouverture pratiquée sur une des génératrices du cylindre métallique. La vapeur de nicotine se rend ensuite dans un tube en fer rempli de fragments de porcelaine, et chauffé au rouge sombre bien visible sur un parcours de 0^m,80. Les produits passent ensuite dans une allonge, puis dans deux ballons placés sur des valets et non refroidis ; de là, ils se rendent dans une série de flacons de Woolff, le premier renfermant de l'eau ; le second, de l'eau acide ; le troisième, de l'eau alcaline ; le quatrième et le cinquième, de l'eau de brome ; le sixième, de l'eau alcaline ; puis à la suite vient un gazomètre.

Nous avons fait passer à travers notre tube 500 grammes de nicotine ; on règle la distillation de façon à avoir un dégagement de gaz régulier et assez lent dans les flacons laveurs. On a ainsi recueilli 30 litres de gaz qui, après lavage au brome, brûlent avec une flamme assez éclairante ; ils renferment du méthane, de l'éthane et de l'hydrogène, mais pas d'azote. Dans les flacons à brome, nous avons recueilli 10 grammes environ de bromures d'éthylène et de propylène.

Les liquides trouvés dans les autres vases ont été réunis et fractionnés de cinq en cinq degrés, après plusieurs séries de distillations avec l'appareil Le Bel-Henninger. Nous avons pu isoler une grande quantité de nicotine inaltérée, de la *pyridine*, de la *picoline*, de la *lutidine* et de la *collidine* ; il y a en outre, des produits bouillant de 242° à 360° et au delà, que nous n'avons pu isoler.

Abstraction faite de la nicotine inaltérée, le produit principal, presque unique de la réaction est la *collidine* dont nous avons obtenu une soixantaine de grammes. Cette collidine bout à 170° en se résinifiant légèrement vers la fin de la distillation. Il y a là un bon moyen de préparation de cette collidine.

La nicotine qui a passé à travers le tube rouge sans être altérée, n'a pas perdu son pouvoir rotatoire. Pour une colonne de 20^{cm} de long $[\alpha]_D = 39^{\circ}40'$.

VI. DÉRIVÉS BROMÉS DE LA NICOTINE.

Purification de la nicotine. — Avant d'étudier les dérivés de la nicotine, nous avons soumis cette base à une purification indispensable, la distillation fractionnée ne donnant pas un produit tout à fait pur.

Nous dissolvons la nicotine brute dans l'acide sulfurique étendu en léger excès, de façon à avoir une solution concentrée de sulfate de nicotine, qu'on agite plusieurs fois avec de l'éther; celui-ci s'empare d'un produit odorant qu'il abandonne par évaporation et qui paraît constituer le parfum spécial du tabac à chiquer; — grâce à l'obligeance de M. Schlöesing, le savant directeur de l'École d'application des tabacs, nous préparons notre nicotine dans son laboratoire avec des jus provenant des presses de tabac à chiquer. — Ce corps, que nous appellerons *essence de tabac*, est un liquide sirupeux, insoluble dans l'eau, dans les acides et les alcalis étendus, soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa saveur est amère, son odeur rappelle à la fois le tabac et le miel. Il se décompose par la chaleur sans bouillir, et ne passe pas avec la vapeur d'eau; l'acide azotique l'oxyde en donnant une résine et en répandant une odeur amylique.

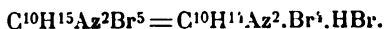
Le sulfate de nicotine, décomposé par la potasse, donne de la nicotine qu'on sèche et qu'on fractionne; on a, en recueillant ce qui passe à 242°, de la nicotine sensiblement pure. Vers la fin de la distillation, la température s'élève toujours un peu et il reste dans la cornue des produits qui se troublent par l'addition d'eau et qui paraissent renfermer d'autres alcaloïdes.

M. C. Huber a décrit (*Annalen der Chem. u. Pharm.*, t. 131, p. 257) un dérivé bromé de la nicotine, auquel il attribue la formule:



Ce composé, considéré par lui comme un bromhydrate de bromure de nicotine dibromée, a été préparé par l'action du brome sur une solution étherée de nicotine. En raison de cette circonstance, nous avons pensé que le brome réagissant comme on sait sur l'éther avec formation d'acide bromhydrique, la portion de cet acide contenue dans le dérivé d'Huber, ne tirait pas son origine d'une substitution effectuée sur la nicotine, mais bien

sur l'éther. Ce corps serait donc le bromhydrate du dérivé d'addition tétrabromé de la nicotine :



ces deux manières de formuler comportent un écart de deux atomes d'hydrogène qui est absolument inappréciable à l'analyse : $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{Az}^2\text{Br}^5$ exige 0.023 % d'hydrogène ; $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{Az}^2\text{Br}^5$ exige 0.028 %.

Dans une note insérée aux *Comptes rendus* (t. 90, p. 1314) nous avons cherché à vérifier notre manière de voir par une réaction. Afin de nous affranchir de toute cause d'erreur imputable à un dissolvant actif sur le brome, nous avons remplacé la solution étherée de nicotine par une solution aqueuse.

On prend une solution de 1 partie de nicotine dans environ 50 parties d'eau et on ajoute, en ayant soin d'agiter, 4 atomes de brome pour une molécule de nicotine.

Il se forme un précipité floconneux jaune, d'aspect résineux et très abondant. On porte la température à 65-70° avec un courant de vapeur d'eau, en ayant soin de ne pas franchir cette limite.

On filtre, et, par le refroidissement, il se sépare des cristaux en abondance.

La partie non dissoute, qui d'ailleurs possède la composition des cristaux, peut être ajoutée à l'eau-mère de ceux-ci, et soumise à une recristallisation. On a soin dans ces préparations de remplacer le brome libre qui s'évapore et même d'en maintenir un petit excès dans la solution.

Nous étant attachés à opérer dans un milieu qui ne donnât pas d'acide bromhydrique, et la nicotine n'en ayant pas fourni par substitution, notre dérivé est une base libre et non un bromhydrate. Son analyse nous a conduit à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Az}^2.\text{Br}^4$ et nous l'appellerons tétrabromure de nicotine.

Tétrabromure de nicotine. — Les cristaux obtenus par la méthode précédente affectent la forme d'aiguilles d'un rouge de bichromate de potassium, fines, longues de plusieurs millimètres et n'éprouvant aucune altération à la température ordinaire. Elles agissent sur la lumière polarisée. Chauffées à sec dans un tube de verre, elles laissent dégager du brome et de l'acide bromhydrique, puis se charbonnent.

Solubles dans l'eau chaude, elles perdent du brome au sein de

ce liquide dès qu'on dépasse la température de 70°, ce qui explique la nécessité de ne pas aller au delà de ce terme dans la préparation du composé. Dissous dans une solution suffisamment concentrée d'acide bromhydrique, il acquiert de la stabilité et ne perd plus sensiblement de brome par l'ébullition; par le refroidissement, il laisse déposer un corps cristallisé moins rouge que le précédent, répondant à la description, donnée par Huber, du corps $C^{10}H^{12}Br^2Az^2.HBr.Br^2$ et qui, selon toute vraisemblance, est le bromhydrate du dérivé primitif $C^{10}H^{14}Az^2.Br^4.HBr$.

Peu de temps après la publication de notre mémoire, M. Laiblin (1) publia sur ces dérivés bromés, des faits qu'il avait observés de son côté. Il résulte de sa note qu'il a obtenu comme nous le dérivé $C^{10}H^{14}Az^2.Br^4$ par la même méthode; toutefois admettant l'opinion d'Huber, il considère la formule



comme probable: ce que nous ne pouvons admettre, attendu qu'un corps ainsi constitué ne perdrait pas de brome au sein de l'eau chaude, mais tout au plus de l'acide bromhydrique; de plus, ce corps est d'après M. Laiblin et nous d'un jaune rouge; or, il existe un dibromhydrate, préparé par Huber avec la nicotine dibromée et possédant cette même formule $C^{10}H^{12}Br^2Az^2.2HBr$, qui est cristallisé en aiguilles parfaitement incolores.

Il existerait donc deux dibromhydrates de nicotine dibromée isomériques et de couleur différente, pouvant se transformer l'un dans l'autre, ce qui est bien peu vraisemblable. Nous maintenons donc pour le dérivé en Br^4 de la nicotine, la formule $C^{10}H^{14}Az^2.Br^4$. En traitant ce corps par l'ammoniaque, M. Laiblin est retombé sur la nicotine dibromée qui se forme également par l'action des autres alcalis selon l'équation



réaction qui peut s'effectuer tout aussi bien avec le tétrabromure de nicotine, qu'avec le dibromhydrate de dibromonicotine.

On sait aujourd'hui que la plupart des alcaloïdes renferment des groupes pyridiques, et de plus qu'ils donnent immédiatement par le contact du brome et de l'iode des dérivés solides qui, pour ce

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 1212.

dernier, ont déjà été décrits par M. Joergensen, comme des produits d'addition nettement définis, sous les noms de triiodure et de pentaïodure d'alcaloïdes. Ces dérivés formulés $X.I^3H$ et $X.I^5H$ par ce savant, peuvent également se présenter sous la forme $X.I^3,HI$ et $X.I^4,HI$ représentant les iodhydrates de dérivés d'addition en I^3 et I^4 . Notre dérivé de la nicotine est un de ces derniers.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la densité du chlore à température élevée ;
par M. Ad. LIEBEN (1).

Dans le cours de leurs importantes recherches sur les densités de vapeur, MM. Victor et Charles Meyer sont arrivés (*Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. 19, p. 1426) à un résultat d'une portée extraordinaire. Ils ont trouvé qu'aux températures comprises entre 1240 et 1567° la densité du chlore (par rapport à l'air) n'est plus égale à 2,45, comme on la trouve de zéro jusqu'à environ 600°, mais au contraire qu'elle s'abaisse jusqu'à 1,63. Ils en concluent que le poids moléculaire du chlore à cette température élevée n'est plus 71, mais 47,3. Or, ce chiffre n'étant plus un multiple par nombres entiers du poids atomique généralement accepté $Cl = 35,5$, les auteurs arrivent à la conclusion que le chlore n'est pas un élément, mais contient peut-être de l'oxygène, comme le veut l'ancienne théorie du murium; ou bien, le chlore étant un corps simple, que son atome $Cl = 35,5$, est composé lui-même d'atomes plus petits, par exemple, de

$$(cl = \frac{1}{3} Cl = 11,83.$$

M. Lieben commence par rappeler que nous connaissons un

(1) *Comptes rendus*, t. 89, p. 353.

nombre très considérable de composés chlorés volatils, et que cependant on n'a jamais trouvé dans leurs molécules (déterminées par les densités de vapeur) une quantité de chlore plus petite que celle que nous considérons aujourd'hui comme un atome et qui pèse 35,5 fois autant qu'un atome hydrogène. On n'a pas rencontré davantage dans les molécules des composés chlorés des quantités de chlore qui ne fussent pas multiples de 35,5. La probabilité que la valeur que nous appelons 1 atome ($\text{Cl} = 35,5$) puisse se dédoubler en atomes plus petits est donc extrêmement faible.

Si l'on admet, dit-il, avec MM. Victor et Charles Meyer, qu'aucune erreur n'ait pu se glisser dans leur expérience, et notamment que la porcelaine des vases et le platine n'aient pu mettre en liberté la moindre trace de gaz dans les conditions où l'opération a eu lieu, le fait observé par les auteurs, que la densité du chlore par rapport à l'air diminue à mesure que la température s'élève jusqu'à devenir égale aux $\frac{2}{3}$ de la densité ordinaire, peut recevoir une interprétation tout à fait différente de celle qu'ils ont donnée. Ce fait peut être mis d'accord avec le poids atomique et même avec le poids moléculaire du chlore, tels qu'ils sont généralement admis. Il suffit pour cela d'admettre que le chlore, à partir d'environ 700° , suit une autre loi de dilatation que les autres gaz, que son coefficient de dilatation est un peu supérieur à celui de l'oxygène, de l'azote, du gaz soufre et du gaz mercure, dont les densités ont été déterminées par MM. Meyer à des températures élevées.

Nous savons que les gaz, à haute pression, ne suivent plus la loi de Mariotte et que leur compressibilité est différente de l'un à l'autre. Or, nous ne connaissons pas exactement les coefficients de dilatation des différents gaz à des températures comprises entre 1200 et 1600° . Il est possible peut-être qu'ils deviennent tous plus petits, et il ne semble nullement absurde de supposer que le coefficient du chlore puisse être supérieur à celui de l'azote ou de l'oxygène, tandis qu'à des températures inférieures à 600° , les coefficients de dilatation des trois gaz puissent être sensiblement égaux. La conséquence en serait que la densité du chlore, par rapport à l'azote ou à l'air, serait plus petite entre 1200 et 1600° qu'entre 0 et 600° .

Il y a encore une autre manière d'interpréter le fait curieux de la densité amoindrie du chlore : on peut imaginer que les molé-

cules du chlore (Cl^2) subissent, à température très élevée, une dissociation en atomes isolés. Si cette dissociation était complète, la densité du chlore deviendrait la moitié (1,23) de la densité ordinaire. Or, il se peut que dans certain intervalle de température la dissociation reste incomplète, de manière que des molécules se décomposent en atomes et que des atomes isolés qui se rencontrent se combinent de nouveau pour régénérer les molécules Cl^2 . Il pourrait en résulter un équilibre de telle nature que la densité du gaz devint les $\frac{2}{3}$ de la densité normale correspondant aux molécules Cl^2 non dissociées.

Ces deux explications paraissent plus faciles à admettre qu'un nouveau poids atomique du chlore, qui ne s'accorde pas avec la définition même de l'atome, c'est-à-dire de la plus petite quantité d'un élément contenue dans les molécules de ses combinaisons.

T. S.

Sur l'excitation du pouvoir oxydant de l'oxygène par l'hydrogène naissant ; par M. F. MOPPE-SEYLER (1).

On sait que, dans l'oxydation de certaines matières par l'oxygène libre, une partie de cet oxygène devient actif et peut se fixer alors directement sur des corps peu oxydables, qui, étant seuls, ne subiraient aucune action de la part de ce gaz.

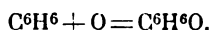
Il suffira de rappeler les oxydations énergiques que peut accomplir le phosphore, l'essence de térébenthine, etc., en présence de l'oxygène, ou encore les matières en putréfaction — dégageant par conséquent de l'hydrogène — lorsque l'oxygène libre vient à leur contact, et brûle non seulement l'hydrogène, mais aussi la substance organique. Ces oxydations par entraînement, comme on disait autrefois, s'expliquent de la manière la plus simple : au moment où la substance facilement oxydable (phosphore, térébenthine, hydrogène naissant) s'oxyde aux dépens d'un des atomes O de la molécule O^2 de l'oxygène libre, le second atome O est rendu actif et peut se fixer sur des corps peu oxydables ; c'est de l'oxygène naissant qui est doué d'affinités plus puissantes, grâce à l'excès de chaleur dont il est pourvu.

L'auteur décrit un certain nombre de réactions, dans lesquelles

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 42, p. 1551.

le rôle de l'hydrogène naissant de servir d'excitant des propriétés oxydantes de l'oxygène est tout à fait manifeste.

1° Si l'on agite, au contact de l'air, de la benzine, une petite quantité d'eau et des lames de palladium chargées d'hydrogène par la pile, et qu'on abandonne le tout à lui-même, on obtient, entre autres produits, une petite quantité de phénol



Le toluène fournit, dans les mêmes conditions, une petite quantité d'acide benzoïque et d'un corps phénolique précipitable par le brome. Cette oxydation directe des hydrogènes carbonés aromatiques est très digne de remarque.

2° Des lames de palladium laissées au contact pendant 1 à 2 jours avec de l'eau et un mélange d'oxygène pur en excès et d'azote pur, dans un appareil approprié, semblent produire une trace d'azotite d'ammonium. Le liquide aqueux ne bleuissait l'iodure de potassium amidonné qu'après addition d'acide sulfurique. Quoique l'auteur ait toujours répété cette expérience plusieurs fois, et toujours avec succès, il ne la publie que sous réserve.

3° L'auteur rapporte ensuite une observation de Baumann, sur l'oxydation de l'ammoniaque en nitrite sous l'influence d'un mélange d'acide pyrogallique et de potasse, en présence d'oxygène.

3° Des tranches très minces de sodium, introduites dans des flacons à ouvertures moyennes, ont été recouvertes incomplètement d'essence de pétrole rectifiée plusieurs fois et bouillant de 65 à 75°. On agite de temps en temps et l'on abandonne le tout jusqu'à ce que l'éther de pétrole soit évaporé. On broie alors les tranches de sodium avec une nouvelle quantité d'éther de pétrole, on les réintègre dans les flacons, et l'on répète le même cycle d'opérations jusqu'à ce que le sodium soit à peu près oxydé, ce qui exige un long espace de temps. La poudre blanche introduite alors dans l'eau (avec précaution pour prévenir l'inflammation que pourraient produire quelques restes de sodium) et distillée avec l'eau, fournit de petites quantités de produits volatils, probablement des alcools ou des aldéhydes qui sont transformés rapidement par le mélange chromique en acides gras. On sait que les carbures du pétrole ne sont oxydés que très lentement dans ces conditions.

La solution alcaline, restant dans le vase distillatoire, con-

tient de petites quantités d'acides gras volatils que l'on met en liberté par une addition d'acide sulfurique suivie d'une distillation.

Ce mélange d'acides, en partie insolubles dans l'eau, contient de l'acide caproïque et des acides inférieurs; le sel de baryum préparé avec ce mélange, possède la composition du *butyrate*.

Ajoutons en terminant que les croûtes dont se recouvre le sodium conservé dans l'huile de naphte contiennent des quantités relativement notables d'acides gras supérieurs.

A. H.

Recherches thermiques sur les carbonates ;
par **M. J. THOMSEN** (1).

Voici les résultats numériques que l'auteur a obtenus pour la chaleur de formation des carbonates anhydres :

RÉACTION.	CHALEUR DÉGAGÉE.	RÉACTION.	CHALEUR DÉGAGÉE.
(K ² ,O ² ,CO).....	250940 ^c	—	—
(Na ² ,O ² ,CO).....	212490	—	—
(Ba,O ² ,CO).....	252770	(BaO,CO ²).....	55580 ^c
(Sr,O ² ,CO).....	251020	(SrO,CO ²).....	53230
(Ca,O ² ,CO).....	240360	(CaO,CO ²).....	42490
(Mn,O ² ,CO).....	180690	—	—
(Cd,O ² ,CO).....	151360	—	—
(Pb,O ² ,CO).....	139690	(PbO,CO ²).....	22580
(Ag ² ,O ² ,CO).....	92770	(Ag ² O,CO ²).....	20060

La deuxième colonne donne, en grammes-degrés, les quantités de chaleur dégagées lors de l'union du métal, de l'oxyde de carbone et de l'oxygène. Si l'on diminue ces chiffres de 66810^c (chaleur de combustion de l'oxyde de carbone, on trouve la chaleur de formation du carbonate aux dépens du gaz carbonique, du métal et de l'oxygène.

En retranchant de ces nouveaux nombres la chaleur de combustion du métal, on obtient les nombres de la 4^e colonne, c'est-à-dire la chaleur mise en liberté par l'union de la base anhydre avec l'auhydride carbonique.

A. H.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2081.

Expériences de diffusion sur des solutions acides de mélanges de sels ; par M. Fr. HINTEREGGER (1).

Nous devons nous contenter de donner le sens de la marche des phénomènes, et renvoyer pour les résultats numériques au mémoire original. L'auteur a employé, dans la plupart des cas, des septum en papier parchemin.

1° *Acide sulfurique et sulfates de potassium.* L'acide sulfurique libre se diffuse plus vite que le sulfate acide de potassium, et celui-ci plus vite que le sulfate neutre. Le sulfate acide étant dissocié par l'eau (Berthelot), est décomposé graduellement par la dissociation, l'acide sulfurique libre traversant la membrane, et la proportion relative de sulfate neutre augmentant dans le liquide intérieur. Dans une expérience faite sur un sulfate acide contenant même 1,8 % d'acide libre, le liquide intérieur contenait au bout de 18 heures 69 % SO_4K^2 et 31 % SO_4HK .

2° *Acide oxalique et oxalates acides.* L'acide oxalique traverse un septum de papier parchemin plus rapidement que l'oxalate acide de potassium, de sorte que la proportion relative de ce sel augmente dans le liquide intérieur. Mais au bout de quelques heures, le phénomène inverse s'accomplit et alors la proportion d'acide et de sel se trouve ramenée à la valeur primitive.

Ces phénomènes d'interversion, qui ont été observés fréquemment dans certaines expériences de dialyse, ne peuvent être dus qu'à une altération de la membrane. Dans les dialyses sans septum, par simple superposition des liquides, ils ne se montrent pas.

3° *Phosphates de sodium.* D'accord avec les expériences de Maly et Posch (t. 27, p. 81), l'auteur a trouvé que le phosphate monosodique possède un pouvoir diffusif plus élevé que le phosphate disodique.

Dans les essais de diffusion à travers la membrane de l'œuf, l'auteur a obtenu le même résultat, mais dans ces cas, grâce à l'extrême ténuité du septum, l'équilibre est très rapidement atteint.

4° *Acide hippurique et hippurate de sodium.* L'acide se diffuserait un peu plus rapidement que le sel, résultat qui est en opposition avec les expériences de Maly et Posch. A. H.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1619.

Sur l'état des phosphates alcalins en solution aqueuse ;
par **M. J.-M. van BENMELEN** (1).

Reprenant la question de la diffusion de quelques phosphates, l'auteur confirme les résultats obtenus par Maly et Posch (t. 27, p. 81) et par Kossel. (*Zeitschr. für physiol. Chem.*, t. 3, p. 207), et il en conclut que le phosphate trisodique est dissocié notablement par l'eau, le phosphate sodico-ammonique $\text{PO}^4\text{HNa}(\text{AzH}^4)$ faiblement, le phosphate disodique à peine ou point, le phosphate monosodique enfin pas du tout.

Dans la dialyse du phosphate trisodique, en effet, il passe au commencement des quantités notables de soude ; le liquide extérieur contenait au bout de :

	Quantité diffusée.	Atomes P.	Atomes Na.
1 heure	12 % P	1	5,4
1 — 1/2.....	15,5 P	1	5,1
2 —	20 P	1	4,7
2 — 1/2.....	24 P	1	4,35

Le liquide diffusé provenant du phosphate disodique, renferme par contre 1 atome P pour 2 atomes Na, même tout au commencement de l'opération, comme le sel primitif. Il en est de même du phosphate monosodique pour lequel on trouve le phosphore et le sodium dans le rapport d'atome à atome dans le liquide extérieur.

Le phosphate sodico-ammonique $\text{PO}^4\text{HNa}(\text{AzH}^4)$ perd par la diffusion une partie de son ammoniacque. Voici les résultats obtenus par l'analyse du liquide extérieur, au bout de :

	Quantité de sel diffusée.	Atomes P.	Atomes Na.	Atomes AzH^3 .
1/2 heure .	13,8 %	1	1	1,17
2 heures ..	27,4	1	1	1,10

A. H.

Appareil de cours ; par M. H. SCHULZE (2).

M. Hofmann, dans une note précédente (*Bull. Soc. chim.*, t. 34, p. 350), a décrit un appareil servant à opérer la liquéfaction des gaz par la pression et par le froid.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1675.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 44.

L'auteur a simplifié cet appareil en le modifiant de la manière suivante. Il remplace le tube en U par un tube de 1 mètre de longueur sur 15 millimètres de diamètre, étiré à ses deux extrémités. L'extrémité supérieure est munie d'un caoutchouc portant une pince à ressort et à l'autre extrémité du tube on adapte un tube en caoutchouc à parois résistantes qui correspond avec un flacon muni d'une tubulure latérale inférieure.

Cet appareil est très stable ; en élevant ou en abaissant le flacon, on fait varier la pression dans le tube, bien plus facilement qu'on ne le ferait en versant du mercure dans l'une des branches de l'appareil de M. Hofmann.

J. R.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur le fer réduit par l'hydrogène ; par M. H. MOISSAN (1).

L'auteur a montré qu'en réduisant du sesquioxyde de fer par un courant d'hydrogène pur, on passe, avant d'arriver au fer métallique, par les différents degrés d'oxydation intermédiaires, oxyde de fer magnétique et protoxyde.

Lorsqu'on veut obtenir du fer réduit par l'hydrogène, l'opération demande un certain temps : si le courant d'hydrogène n'est pas sec et assez rapide, si l'expérience n'est pas poussée assez loin, et si la température, bien qu'élevée, n'est pas uniforme, on obtient un mélange de fer, de protoxyde de fer et d'oxyde magnétique. C'est ce qui arrive pour la plupart des fers réduits du commerce.

Le fer réduit bien préparé a une teinte d'un gris de fer ; il doit être en poudre impalpable. Celui qui n'est pas complètement réduit présente la teinte noire de l'oxyde magnétique ou du protoxyde et laisse un résidu lorsqu'on l'attaque par les acides étendus.

La plupart des échantillons commerciaux examinés par l'auteur renfermaient du soufre et quelques-uns de l'arsenic, impuretés provenant de l'acide sulfurique employé pour la préparation de l'hydrogène. Certains fers réduits renferment de petites quantités de silice, de cuivre et de sels solubles dans l'eau. T. S.

(1) *Comptes rendus*, t. 89, p. 176.

Sur un nouveau mode de préparation des acides iodhydrique et bromhydrique ; par M. G. BRUYLANTS (1).

Le principe de cette méthode est le suivant. Le brome et l'iode se combinent à la température ordinaire à certains corps organiques, et le corps formé se décompose sous l'influence de la chaleur en produisant de l'acide bromhydrique ou iodhydrique.

L'idée première de cette réaction est due à Laurent qui l'a signalée dans son travail sur la naphthaline. Plus tard, Pellet et Champion (*Comptes rendus*, t. 70, p. 620) ont préparé ces deux acides halogénés en distillant un mélange de brome ou d'iode et de paraffine. Ces deux méthodes donnent un très mauvais rendement par suite de la formation d'un dérivé bromé ou iodé du carbure.

L'auteur, en faisant un travail sur l'essence de copahu, eut l'idée de se servir de ce corps pour la préparation des acides iodhydrique et bromhydrique.

L'essence de copahu qui a pour formule $(C^8H^8)^3$ ou $(C^8H^8)^4$ appartient à la famille des terpènes ; elle bout à 250-255° ; on l'obtient en distillant le baume de copahu soit dans un courant de vapeur d'eau, soit seul à une température de 300°.

Un poids donné d'huile de copahu transforme jusqu'à trois fois son poids d'iode en acide iodhydrique.

L'appareil employé pour la préparation de l'acide iodhydrique consiste en une cornue tubulée de 500^{cc} de capacité munie d'un réfrigérant à reflux. Les gaz qui sortent du réfrigérant traversent un appareil à colonne destiné à arrêter l'iode entraîné, et de là passent dans le récipient où elles se condensent. On introduit 60 grammes d'huile de copahu dans la cornue et l'on chauffe doucement, puis on fait tomber par la tubulure 20 grammes d'iode. Une réaction assez vive d'abord se manifeste ; on laisse refroidir un peu l'appareil, puis on ajoute une nouvelle quantité d'iode (encore 20 grammes). On continue ainsi en augmentant les doses d'iode vers la fin de l'opération, qui est terminée quand on a ajouté dans l'appareil un poids total de 150 grammes d'iode. On obtient par ce procédé un poids d'acide iodhydrique égal au poids d'iode employé.

La préparation de l'acide bromhydrique s'effectue de même ;

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2059.

l'appareil à colonne doit être plus grand ; on fait tomber le brome goutte à goutte dans la cornue au moyen d'un tube à robinet. Le rendement est le même que pour l'acide iodhydrique.

Pendant cette opération, la majeure partie de l'huile s'est résinifiée, en même temps qu'il s'est produit du cymène ou du dicyinène.

H. G.

Action du pyrogallate de potassium sur le bioxyde d'azote ;
par M. G. LECHARTIER (1).

Les résultats consignés dans cette note viennent confirmer en tout point les travaux antérieurs de MM. Russel et Lapraik (*Bull. Soc. Chim.*, t. 30, p. 164), dont l'auteur n'a point eu connaissance.

T. S.

Sur la production artificielle du bioxyde de manganèse ;
par M. A. GORGEU (2).

En échauffant lentement et longuement (24 heures), à une température de 155-162°, de l'azotate de manganèse dans une fiole de verre placée dans un bain d'huile ou de paraffine, l'auteur a obtenu du bioxyde de manganèse artificiel ayant toutes les propriétés et les caractères de la polianite. Il n'en diffère, en effet, ni par la densité, ni par la couleur, ni même par la cristallisation. Il laisse aussi une trace noire sur la porcelaine dégourdie et retient dans les mêmes proportions quelques traces d'eau d'interposition. La composition chimique est également identique à celle de la polianite et de la pyrolusite ; comme elles, il titre de 36,50 à 36,75 % d'oxygène quand il a été desséché.

D'autre part, en traitant, soit à froid, soit à chaud, du protoxyde ou du carbonate de manganèse par des oxydants, des manganites ou des permanganates par l'acide azotique, en abandonnant l'acide permanganique à la décomposition spontanée, en électrolysant des sels de manganèse étendus, l'auteur n'a jamais obtenu que des suroxydes de manganèse amorphes, renfermant de 4 à 30 % d'eau, inaltérables par une longue exposition à l'air ou au sein de l'eau distillée. Il a constaté, enfin, qu'en mélangeant à l'azotate de manganèse des proportions diverses de chlorure ou

(1) *Comptes rendus*, t. 89, p. 308.

(2) *Comptes rendus*, t. 88, p. 796.

de sulfate de manganèse, d'azotates de baryum, de calcium, de magnésium, de potassium, de sodium, de fer, le bioxyde de manganèse artificiel et cristallisé ne s'est trouvé souillé dans aucun cas par la présence de l'une de ces matières. Ces expériences de l'auteur paraissent confirmer l'hypothèse émise par MM. Sainte-Claire Deville et Debray sur l'origine des bioxydes de manganèse naturels.

T. S.

Sur la production d'oxydes métalliques cristallisés par le cyanure de potassium ; par M. L. VARENNE (1).

Un sel d'étain au minimum, traité par le cyanure de potassium, laisse précipiter de l'oxyde stanneux qui, par une ébullition prolongée (2 ou 3 jours) avec le cyanure de potassium, se transforme en oxyde cristallisé. On le sépare par décantation de la liqueur alcaline, on le lave à plusieurs reprises et on le fait bouillir pendant quelques heures avec de l'eau distillée pour le débarrasser complètement de toute substance alcaline ; puis on le dessèche entre des doubles de papier buvard.

L'oxyde ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre cristalline, d'un beau noir violacé. On reconnaît au microscope qu'elle est composée de petits cubes ou de solides pyramidés formés par la réunion de cubes ou d'octaèdres réguliers.

Cette substance tache les doigts et le papier à la manière de la plombagine ; elle se dissout dans les acides et dans les alcalis concentrés ; les acides la précipitent de ces dernières solutions à l'état d'oxyde stanneux blanc et amorphe. Chauffée au contact de l'air, elle se transforme lentement en oxyde stannique. Son analyse conduit à la formule du protoxyde anhydre SnO .

Les sels d'antimoine, soumis à la même réaction, n'ont pas fourni de produits suffisamment purs pour qu'on puisse en établir rigoureusement la composition ; ils retiennent opiniâtrement une certaine quantité de matières alcalines.

T. S.

Sur une combinaison de l'alumine avec l'acide carbonique ; par MM. URBAIN et RENOUL (2).

Lorsqu'on traite l'alun par le carbonate de soude à la température de l'ébullition, on obtient un précipité gélatineux, transpa-

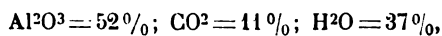
(1) *Comptes rendus*, t. 89, p. 360.

(2) *Comptes rendus*, t. 88, p. 1133.

rent, qui se filtre mal, qui devient dur et corné par la dessiccation et que les acides ne dissolvent qu'à la longue et sans aucune production de gaz. Au contraire, lorsque la précipitation est faite à la température ambiante, l'alumine obtenue est opaque et se sépare du liquide avec la plus grande facilité; par la dessiccation, elle devient pulvérulente et parfaitement blanche, et se dissout immédiatement dans les acides en donnant lieu à un dégagement abondant d'acide carbonique.

Ce gaz n'est pas dû, comme on pourrait être tenté de l'admettre, au composé d'alumine, de soude et d'acide carbonique qui a déjà été signalé. En effet, l'analyse n'accuse dans le produit obtenu qu'une proportion de soude insignifiante. Cet alcali constitue donc une impureté que des lavages faits avec le plus grand soin sont incapables d'entraîner complètement.

On obtient, d'ailleurs, le même composé en remplaçant l'alun par le sulfate d'alumine et le carbonate de soude par le carbonate d'ammoniaque. Lorsque le corps a été desséché sur l'acide sulfurique jusqu'à ce que son poids ne change plus, sa composition est la suivante :



ce qui correspond à très peu près à la formule $\text{CO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, qui est celle d'un sous-carbonate d'alumine hydraté.

Ce composé est détruit par la chaleur; déjà à 30° il commence à perdre son acide carbonique et l'expulsion du gaz est complète après quelque temps d'ébullition. T. S.

Sur une combinaison de l'acide chromique avec le fluorure de potassium ; par M. L. VARENNE (1).

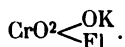
Si l'on verse lentement de l'acide fluorhydrique dans une solution concentrée et bouillante de bichromate de potassium, contenue dans un vase de platine, de façon que l'acide soit notablement en excès, on reconnaît que la liqueur se fonce de plus en plus et finit par prendre une coloration brune très marquée. En évaporisant très doucement le liquide jusqu'à ce que les vapeurs de HFl aient à peu près complètement disparu, la solution, abandonnée

(1) *Comptes rendus*, t. 89, p. 358.

au refroidissement, laisse déposer, au bout de quelques heures, de magnifiques cristaux cubiques ou octaédriques d'une couleur rouge éclatante.

Ce sel n'est décomposable par l'eau que si celle-ci est en très grand excès; on peut donc le purifier par une nouvelle cristallisation en n'employant que la quantité d'eau strictement nécessaire pour le dissoudre, et en évaporant doucement la solution. Les cristaux de ce corps sont très efflorescents et attaquent le verre; aussi sa préparation exige-t-elle l'emploi de vases en platine.

Les dosages du potassium (24,5 %) et de l'oxyde de chrome (63,3 %) conduisent à la formule KFl, CrO_3 . C'est donc un *bichromate de fluorure de potassium*, ou bien le sel de potassium de la monofluorhydrine chromique



analogue au sel correspondant de la monochlorhydrine chromique.

Traité par l'acide sulfurique, il laisse dégager de l'acide fluorhydrique, et de l'acide chromique est mis en liberté. Les alcalis le dédoublent en fluorure de potassium et en chromate alcalin. Il présente d'ailleurs à la fois les réactions générales des fluorures et des chromates.

T. S.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'hydrure de cyanogène solide; par MM. H. LESCŒUR et A. RIGAUT (1).

M. A. Gautier a montré que l'acide cyanhydrique pur se conserve indéfiniment. La transformation spontanée de cet acide en une matière solide, noire, appelée *azulmine*, doit être attribuée, selon ce chimiste, à la présence habituelle du cyanhydrate d'ammoniaque et de l'eau.

D'après les expériences des auteurs, l'addition d'une trace de cyanure de potassium pur à l'acide suffit à opérer sa transforma-

(1) *Comptes rendus*, t. 89, p. 310.

tion rapide, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir l'eau. De l'acide cyanhydrique pur et anhydre, conservé depuis un an sans altération, a été additionné d'un petit fragment de cyanure de potassium fondu : au bout de vingt heures, le liquide s'était coloré en brun foncé, et après six jours la solidification était complète. Cette solidification est accompagnée d'une grande augmentation de volume, qui provoque généralement la rupture des flacons.

La masse noire ainsi obtenue est ordinairement amorphe, mais souvent mélangée de cristaux plus ou moins transparents, qu'on peut en extraire par la benzine bouillante ou l'éther. On obtient des paillettes brillantes, incolores, qui s'altèrent et brunissent facilement; elles sont solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide et possèdent un goût très amer. La solution aqueuse laisse déposer, au bout de peu de temps, des flocons bruns; elle donne avec le chlorure platinique une belle coloration verte.

La composition de la matière est celle de l'acide cyanhydrique CAzH . Ce corps se dissout facilement dans les acides et paraît jouer le rôle d'une base faible. La combinaison avec HCl constitue une masse hygrométrique ayant probablement pour composition $(\text{CAzH})^3\text{HCl}, 3\text{H}^2\text{O}$. Elle se dessèche à l'étuve en perdant lentement HCl et tend vers la composition $(\text{CAzH})^3\text{HCl}$.

La matière cristalline, extraite de l'azulmine par la benzine ou l'éther, est donc un *hydrure de cyanogène* $(\text{CAzH})^3$ correspondant au chlorure de cyanogène solide et à l'acide cyanurique.

Quant au résidu de ce premier traitement, c'est une matière noire, amorphe, insoluble dans tous les dissolvants, et qui rappelle le paracyanogène par ses propriétés négatives. D'après les circonstances de sa production, elle doit renfermer un ou plusieurs polymères de formules indéterminées $(\text{CAzH})^n$.

L'hydrure de cyanogène s'altère sous l'influence de l'air et de l'humidité, et de nouveaux produits secondaires apparaissent alors dans l'azulmine. En traitant par l'alcool chaud l'azulmine provenant de l'acide cyanhydrique hydraté, on obtient une poudre rousse, amorphe, peu soluble dans l'eau, qu'elle colore en jaune clair, soluble dans l'alcool en rouge foncé. Ce corps, qui donne avec le chlorure platinique une belle coloration verte, répond à la formule $(\text{CAzH})^3\text{H}^2\text{O}$.

En résumé, la transformation azulmique est essentiellement une polymérisation.

T. S.

Sur la limite de la séparation de l'alcool et de l'eau par la distillation ; par M. J.-A. LE BEL (1).

En soumettant l'alcool à 95 centièmes (degré des alcools commerciaux) à des distillations répétées dans un appareil à 33 plateaux, l'auteur a atteint la limite supérieure de 96,5 centièmes. L'appareil employé avait une puissance égale à celle des grandes colonnes dont on se sert dans l'industrie et devait amener l'alcool à un degré très voisin du maximum que l'on peut atteindre. Pour contrôler le résultat obtenu, l'auteur a fractionné dans le même appareil de l'alcool à 98,5 $\%$, c'est-à-dire un mélange plus riche que le maximum. Ainsi qu'on devait s'y attendre, l'eau a passé d'abord et c'est le résidu de la distillation qui possédait le degré alcoolique le plus élevé. La séparation est très lente, du reste : après trois distillations, les premières parties marquaient 97,4 et le résidu 99,3. Il résulte de là que le mélange passant à température constante sans se séparer, est situé entre 96,5 et 97,4 : on peut dire qu'il *renferme* 97 $\%$ d'alcool.

Ce résultat pourrait être légèrement influencé par la présence d'une faible proportion d'alcools supérieurs. En effet, l'alcool employé pour cette recherche provenait de 50 litres de vin de Chablis, et l'auteur a séparé 10^{cc},5 d'huiles composées principalement d'alcool amylique et d'une faible quantité d'une essence insoluble dans l'eau acidulée, non saponifiable, d'une odeur forte et extrêmement pénétrante et contribuant pour une forte partie au bouquet de ce vin. L'alcool amylique brut n'avait nullement l'odeur repoussante de l'huile de pomme de terre ou des alcools amyliques bruts de mélasses, laquelle est due à des substances empyreumatiques que la distillation peut écarter. En tout cas, cette expérience démontre que la présence d'une quantité déjà notable d'alcool amylique ne nuit pas à la bonne qualité d'un vin.

T. S.

**Sur les stannopropyles et les stannisopropyles ;
par MM. A. CAHOUS et E. DEMARÇAY (2).**

STANNOPROPYLES. — Dans une note antérieure (3), l'un des auteurs a fait voir que, suivant qu'on fait agir l'iodure de propyle

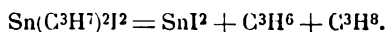
(1) *Comptes rendus*, t. 88, p. 912.

(2) *Comptes rendus*, t. 88, p. 1112.

(3) *Comptes rendus*, t. 88, p. 725.

sur de l'étain pur ou sur un alliage de ce métal et de sodium renfermant 10 % de ce dernier, on obtient soit le diiodure de stannopropyle, soit le mono-iodure de stannotripropyle. L'emploi d'un alliage moins riche en sodium fournit un mélange (1) des deux iodures précédents dont la séparation est presque impossible, en raison de l'état liquide qu'ils affectent tous les deux et des différences très faibles qu'ils présentent dans leur température d'ébullition.

Le diiodure de stannopropyle $\text{Sn}(\text{C}^3\text{H}^7)_2\text{I}_2$, obtenu par l'action de l'iodure de propyle sur l'étain, ne peut pas être séparé, par la distillation sous pression ordinaire, des produits étrangers qui l'accompagnent, car une proportion assez notable de ce corps se décompose en iode d'étain, propylène et hydrure de propyle :



On évite cette décomposition en effectuant la distillation dans le vide. Le diiodure de stannopropyle, à l'état de pureté, se présente sous la forme d'un liquide incolore et très réfringent, bouillant entre 270 et 273°. Traité par les alcalis, il se transforme en une substance blanche, amorphe, insoluble dans l'eau froide ou chaude ainsi que dans l'alcool et dans l'éther : c'est l'oxyde de stannopropyle, qui donne des sels nettement cristallisés avec les acides organiques et minéraux. Le dichlorure $\text{Sn}(\text{C}^3\text{H}^7)_2\text{Cl}_2$, obtenu par l'action de ClH bouillant sur l'oxyde précédent, est une huile qui se prend par le refroidissement en magnifiques cristaux fusibles à 80-81°.

Lorsqu'on remplace l'étain par un alliage de ce métal et de sodium renfermant 10 % de ce dernier, c'est l'iodure de stannotripropyle $\text{Sn}(\text{C}^3\text{H}^7)_3\text{I}$ qui prend naissance. La réaction est si vive qu'il est nécessaire de la modérer par des affusions d'eau froide. On termine l'opération en chauffant pendant quelques heures au réfrigérant ascendant. Pour obtenir le produit à l'état de pureté, on traite le contenu des ballons par l'éther, puis on chasse ce dernier par une chauffe au bain-marie et on distille le résidu. Cet iodure se présente sous la forme d'un liquide incolore, très mobile, bouillant à 260-262° et doué d'une odeur très pénétrante. Il se

(1) C'est par erreur que l'auteur avait primitivement (*Comptes rendus*, t. 76, p. 133) considéré ce mélange comme de l'iodure de sesquistannopropyle.

décompose au contact des sels d'argent en AgI et en sels correspondants de stannotripropyle.

Distillé sur de la potasse caustique, cet iodure fournit un hydrate volatil $\text{Sn}(\text{C}^3\text{H}^7)^3.\text{OH}$, cristallisable en très beaux prismes et doué de propriétés alcalines très prononcées. Ce composé, qui est à peine soluble dans l'eau, se combine avec les acides organiques et minéraux pour donner naissance à des sels nettement cristallisés.

STANNISOPROPYLES. — En remplaçant, dans les réactions précédemment indiquées, l'iodure de propyle par l'iodure d'isopropyle, on obtient une série de composés isopropyliques qui sont tout à fait analogues à ceux qui viennent d'être décrits.

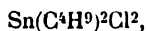
Ainsi, en chauffant pendant quelques jours l'iodure d'isopropyle au bain-marie, en tubes scellés, avec des feuilles d'étain, on obtient le *diiodure de stannisopropyle* $\text{Sn}(\text{C}^3\text{H}^7)^2\text{I}^2$ bouillant à 265-268°, et une très petite quantité d'*iodure de stannotriisopropyle*, dont le point d'ébullition est situé entre 256 et 258°. Le *dichlorure de stannisopropyle* cristallise en belles aiguilles satinées, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther et fondant entre 56°,5 et 57°,5.

En général, les composés du stannisopropyle présentent une fusibilité et une volatilité plus grandes que ceux du stannopropyle, résultat conforme à celui qu'on observe dans les combinaisons isopropyliques et propyliques.

T. S.

Sur les stannobutyles et les stannamyles ; par MM. A. CAHOURS et E. DEMARÇAY (1).

STANNOBUTYLES. — Après avoir chauffé dans des ballons scellés des feuilles d'étain avec de l'iodure d'isobutyle pendant plusieurs jours, au bain d'huile, entre 120 et 125°, les auteurs ont constaté que la moitié au moins de l'iodure mis en expérience avait réagi. Le fractionnement du produit de la réaction leur a fourni un liquide incolore, bouillant entre 290 et 295°, dont l'analyse conduit à la formule du *diiodure de stannisobutyle* $\text{Sn}(\text{C}^4\text{H}^9)^2\text{I}^2$. L'ammoniaque et la potasse y déterminent la précipitation d'une substance floconneuse, blanche, amorphe, qui se combine avec les acides pour former des sels cristallisés. Le *dichlorure*



(1) *Comptes rendus*, t. 89, p. 88.

obtenu par l'action de HCl sur le dérivé iodé, est une huile pesante, incolore, très mobile, bouillant à 260-262°, et qui se concrète vers 5-6° en une masse cristalline, formée d'aiguilles soyeuses semblables à l'asbeste.

En chauffant au réfrigérant ascendant un excès d'iodure d'isobutyle avec un alliage, préalablement réduit en poudre, d'étain et de sodium renfermant de 8 à 10 % de ce dernier, on obtient une masse d'un brun verdâtre, qui abandonne à l'éther un liquide incolore, d'une odeur irritante, et qui n'est autre que l'iodure de *stannotriisobutyle* $\text{Sn}(\text{C}^4\text{H}^9)^3\text{I}$. Cet iodure bout entre 284 et 286°. Chauffé avec une solution concentrée de potasse caustique, il laisse dégager des vapeurs blanches très denses, qui se condensent en un liquide incolore, pesant, doué de propriétés alcalines. Ce produit, qui conserve l'état liquide à la température ordinaire, constitue l'hydrate de stannotriisobutyle, bouillant entre 311 et 314°, et formant des sels cristallisables avec les acides formique et acétique.

STANNAMYLES. — L'étain n'est attaqué que faiblement par l'iodure d'amylo. Après 25 jours de chauffe, au bain-marie, la moitié environ de l'iodure a été attaqué. Le fractionnement du liquide retiré du matras a donné, outre l'amyloène de Flavitzky, un produit bouillant entre 305 et 315°, et paraissant être un mélange de *diiodure de stannamyle* et de *mono-iodure de stannotriamyle*. Ce liquide, qui se décompose partiellement à la distillation, donne, par l'addition d'ammoniaque aqueuse, un précipité blanc floconneux des deux hydrates correspondants, dont la séparation peut être effectuée au moyen de l'éther, et qui forment avec les acides des sels cristallisés.

Lorsqu'on remplace les feuilles d'étain par l'alliage à 10 % de sodium, et qu'on fait agir l'iodure d'amylo en excès, on obtient, après une chauffe de dix heures au réfrigérant ascendant, comme produit principal de la réaction, un liquide presque incolore et très limpide, qui bout à 302-305°. Ce produit, qui présente une odeur irritante très faible rappelant celle des dérivés amyliques, est l'iodure de *stannotriamyle* $\text{Sn}(\text{C}^3\text{H}^{11})^3\text{I}$. En chauffant cet iodure avec une solution très concentrée de potasse, il laisse dégager des vapeurs blanches très épaisses, qui se condensent en un liquide pesant, incolore, doué de propriétés alcalines très prononcées : c'est l'hydrate de stannotriamyle $\text{Sn}(\text{C}^3\text{H}^{11})^3.\text{OH}$, qui bout entre 335 et 338° en éprouvant une décomposition partielle,

et qui forme des sels cristallisés avec les acides formique et acétique.

A mesure qu'on marche des dérivés méthyliques de l'étain vers les dérivés amyliques, on voit la stabilité de ces produits décroître, en même temps que leur odeur devient de moins en moins irritante.

T. S.

Sur la préparation synthétique de l'acide formique;
par MM. V. MERZ et J. TIBIRICA (1).

Les auteurs ont étudié les conditions qui favorisent la production de l'acide formique par absorption, à une certaine température, de l'oxyde de carbone par les alcalis caustiques. Ils ont entrepris, dans ce but, une série d'essais en faisant agir l'oxyde de carbone, à des températures variables, sur la potasse ou la soude caustique et sur la chaux sodée ou potassée. Ce sont ces deux derniers corps qui, vu leur porosité, fournissent les meilleurs résultats. L'oxyde de carbone, préparé par décomposition de l'acide oxalique au moyen de l'acide sulfurique, et débarrassé de l'acide carbonique par les procédés usuels, a été amené dans des tubes demi-circulaires renfermant le corps absorbant, et chauffés dans un bain d'huile; le gaz non absorbé a été recueilli à la sortie de l'appareil. On a épuisé le produit de la réaction par l'eau, et distillé le liquide obtenu avec de l'acide sulfurique en excès; l'acide formique, qui constitue le produit de la distillation, a été converti en sel de plomb et dosé comme tel.

Les auteurs ont, de plus, déterminé directement la quantité d'oxyde de carbone absorbé par un poids donné de chaux sodée, en pesant avant et après l'expérience l'appareil renfermant le corps absorbant.

Nous renvoyons au mémoire original pour les résultats numériques obtenus par les auteurs. Voici les conclusions de leur travail.

L'oxyde de carbone est absorbé par les alcalis caustiques vers 200° et transformé en formiate. Pour bien saturer la soude caustique, qui donne de meilleurs résultats que la potasse, il est nécessaire de l'employer sous forme de chaux sodée; celle-ci devra être très poreuse et l'oxyde de carbone humide. La température

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 23.

la plus favorable est celle de 220°; au delà de cette limite, le formiate se décompose en carbonate et hydrogène, et l'intensité de cette décomposition croît rapidement avec la température. Avec la potasse caustique ou la chaux potassée, elle a même lieu au-dessous de 220°. En opérant avec 45^{gr} d'une chaux sodée renfermant 52,5 % de soude caustique, les auteurs ont constaté que l'absorption de l'oxyde de carbone, qui se manifeste déjà vers 170° et devient très sensible vers 200°, atteint son maximum vers 220° au bout de cinq heures : un litre d'oxyde de carbone est alors absorbé en 16 minutes. Lorsqu'on élève davantage la température, l'absorption se ralentit rapidement pour devenir presque nulle vers 260-270°. On obtient une chaux sodée très appropriée à la réaction en dissolvant de la soude caustique dans une quantité d'eau bouillante aussi petite que possible, ajoutant ensuite la chaux éteinte et chauffant le mélange, en le remuant continuellement, jusqu'à ce qu'il ne renferme plus que 5 à 10 % d'humidité.

Ajoutons que des expériences faites avec les hydrates de baryte ou de chaux n'ont pas donné de résultats.

La préparation des formiates et de l'acide formique par l'oxyde de carbone et la chaux sodée pourrait devenir industrielle, car elle se réalise très facilement dans les conditions indiquées.

L'acide formique paraît servir principalement à la préparation de certains éthers. Peut-être pourrait-on, pour quelques usages industriels, le substituer comme agent réducteur à l'acide acétique. Rappelons en outre que l'acide formique est un antiseptique plus actif, dans certaines circonstances, que le phénol.

D'après les essais des auteurs, l'action de l'oxyde de carbone sur le phénate de potassium ne paraît pas fournir d'acide benzoïque.

Avec l'éthylate de sodium, il se manifeste une absorption sensible vers 200°. Les auteurs comptent poursuivre leurs recherches dans cette voie.

H. D.

Production synthétique de l'acide formique; par M. O. LÖEW (1).

L'auteur rappelle une réaction observée par lui en 1864, et qui pourrait fournir un mode de production industrielle de l'acide for-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 324.

mique synthétique. Lorsqu'on chauffe pendant un certain temps à 100° et en tube scellé du sulfure de carbone avec de l'eau et un excès de limaille de fer, il se produit une vive réaction dont les termes finaux sont du sulfure de fer, du formiate de protoxyde de fer, de l'acide carbonique et deux corps renfermant du carbone, de l'hydrogène et du soufre. L'acide formique, ainsi produit, a été caractérisé par son sel de plomb.

H. D.

Sur les acides qui prennent naissance lorsqu'on distille dans un courant de vapeur d'eau surchauffée les acides bruts provenant de la saponification des graisses neutres par l'acide sulfurique ; par MM. A. CAHOURS et E. DEMARÇAY (1).

Cette distillation fournit à la fois des produits hydrocarburés et des substances acides. Les premiers, qui forment une série d'homologues du gaz des marais, ont déjà été décrits par les auteurs (*Bull. Soc. Chim.* t. 24, p. 387). Quant aux acides, ils paraissent résulter du dédoublement de l'acide oléique, sous l'influence de la chaleur, dédoublement qui, outre les hydrocarbures saturés, donnerait naissance à une série d'acides homologues à poids atomique moins élevé, appartenant tous à la série normale.

Pour débarrasser ces acides des hydrocarbures qui y sont retenus avec une très grande énergie, on les dissout dans une lessive de soude très étendue et on maintient la liqueur en ébullition jusqu'à ce que toute odeur d'hydrocarbures ait disparu. La solution, convenablement concentrée, est alors traitée par HCl qui met en liberté les acides. Par une série de distillations fractionnées assez nombreuses, les auteurs ont obtenu des quantités très notables d'acides bouillant à 164-165°, 183-185°, 202-204°, 221-223°, 239-241°. Ces acides possèdent la composition et les propriétés caractéristiques des acides *butyrique*, *valérique*, *caproïque*, *œnanthylrique* et *caprylique*.

D'après les points d'ébullition et l'examen des sels de chaux, les auteurs se croient en droit de supposer qu'ils étaient en possession des acides normaux de la série grasse qui ont été préparés synthétiquement, jusqu'à l'acide caproïque inclusivement, par MM. Lieben et Rossi. En effet, les sels de chaux de ces acides cristallisent tous avec une molécule d'eau, dont le départ s'effectue

(1) *Comptes rendus*, t. 89, p. 331.

complètement à 100°. Cette propriété est caractéristique pour les acides normaux et n'appartient pas à leurs isomères.

Les auteurs ont étudié avec beaucoup de soin les caractères principaux de ces divers acides, ainsi que ceux de leurs sels de chaux et de leurs éthers éthyliques et méthyliques; mais nous ne mentionnerons que les données relatives aux acides œnanthylique et caprylique, qui paraissent être nouveaux, d'après l'examen comparatif de leurs propriétés et de celles des acides isomères déjà connus.

ACIDE ŒNANTHYLIQUE NORMAL (1).—Bout à 221-223° et se solidifie entre — 13° et — 14°. Feuillêts brillants et nacrés, dont l'odeur est grasseuse et rappelle celle de la sueur. Sa densité est de 0,924 à 21°.

L'éther méthylique bout à 172,5-173°,5; sa densité est de 0,889 à 18°.

L'éther éthylique bout à 187-188°; sa densité est de 0,877 à 16°,5.

Le sel de calcium $(C^7H^{13}O^2)^2Ca + H^2O$ cristallise en lamelles nacrées, plus solubles à chaud qu'à froid, qui perdent toute leur eau à 100°.

L'acide *amido-œnanthylique* $C^7H^{13}(AzH^2)O^2$, obtenu par l'action de l'alcool ammoniacal sur l'acide œnanthylique monobromé, cristallise en lamelles nacrées ressemblant à la leucine, dont il est l'homologue immédiatement supérieur. Cet acide amidé donne, avec les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique, acétique, des sels très bien cristallisés.

ACIDE CAPRYLIQUE NORMAL.—Bout à 239-241° et se solidifie entre + 7° et + 8°. Sa consistance rappelle celle de l'acide stéarique; son odeur est purement grasseuse; sa densité est de 0,923 à 17°.

L'éther méthylique bout à 192-194°; il se solidifie entre — 40° et — 41° et se prend en une masse formée de grandes lames transparentes d'un très bel aspect. Sa densité est de 0,887 à 18°.

(1) M. Schorlemmer (1865) a déjà préparé l'acide œnanthylique normal en oxydant l'alcool heptylique normal; MM. Grimshaw et Schorlemmer (1873) et M. Mehlis (1877) l'ont obtenu par oxydation de l'aldéhyde œnanthylique, et MM. Lieben et Janecek par la saponification du cyanure $C^6H^{11}-CAz$, dérivé de l'alcool hexylique normal. Les points d'ébullition indiqués par ces divers chimistes pour l'acide et pour son dérivé éthylique concordent avec les déterminations de MM. Cahours et Demarçay. (Rédaetion.)

L'éther éthylique bout à 206-208° et se solidifie entre - 47° et - 48° en grandes lames; sa densité est de 0,878 à 17°.

Le caprylate de calcium $(C^8H^{15}O^2)_2Ca + H^2O$ est plus soluble à chaud qu'à froid; il se dépose, par un refroidissement lent, en lamelles très fines d'un bel aspect nacré.

L'acide amido-caprylique $C^8H^{15}(AzH^2)O^2$ se prépare comme l'acide amido-céphanthylrique, avec lequel il présente la plus parfaite analogie de propriétés. Il forme avec l'acide tartrique un sel acide très bien cristallisé.

T. S.

Sur les éthanes tétrabromés; par M. R. ANSCHÜTZ (1).

En traitant l'acide dibromosuccinique par le brome, M. Bourgoïn (t. 19, p. 151, t. 22, p. 444, t. 23, p. 257) a obtenu un composé fusible à 54°,5, bouillant à 206°, auquel il a attribué la formule $C^2H^2Br^4$. Ce corps constituerait donc un troisième isomère des éthanes tétrabromés qui ne peuvent exister théoriquement qu'en deux modifications.

L'auteur en reprenant l'étude de l'action du brome sur l'acide dibromosuccinique n'a obtenu que de l'éthane perbromé C^2Br^4 et de l'éthylène perbromé fusible à 53°.

En outre, l'auteur indique le point d'ébullition du tétrabromure d'acétylène $CHBr^2-CHBr^2$ à 137-137°,2 sous la pression de 86^{mm}. L'éthylène dibromé qui en dérive par l'action de la poudre de zinc bout à 110-111° et se transforme en tétrabromure d'acétylène lorsqu'on le traite par le brome.

M. W.

Sur quelques dérivés halogénés de l'éthane et de l'éthylène; par M. J. DENZEL (2).

A la suite de la publication de M. Anschütz, sur les éthanes tétrabromés (Voir la note précédente) l'auteur indique les propriétés des composés suivants :

Éthane monochloré pentabromé C^2ClBr^5 . — On l'obtient par l'action du brome sur l'éthane monochloré tribromé et monochloré tétrabromé; il cristallise dans le sulfure de carbone et fond à 170° en se décomposant.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2073.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2207.

Éthane α -dichloré tétrabromé $\text{CBr}^3\text{-CBrCl}^3$. — Il se forme en même temps que l'éthane dichloré tribromé par l'action du brome sur l'éthane α -dichloré dibromé. Cristaux incolores qui émettent des vapeurs de brome à 175° et fondent à 180° .

Éthane tétrabromé $\text{CH}^3\text{Br-CBr}^3$. — Obtenu par l'action du brome sur le bromure de vinyle bromé, il bout à $195\text{-}197^\circ$ sous la pression de 300 millimètres et à $225\text{-}227^\circ$ sous la pression de 732 millimètres.

Éthane pentabromé C^3HBr^5 . — Il se forme en même temps que le précédent. Cristaux incolores fusibles à 54° , bouillant à 210° , sous la pression de 300 millimètres, sans décomposition.

L'éthylène monochloré tribromé C^2ClBr^3 , dérivant de l'éthane monochloré tétrabromé, fond à 34° et bout à $203\text{-}205^\circ$ sous la pression de 784 millimètres.

L'auteur poursuit ces recherches, dont l'objet est de fixer la constitution de ces dérivés ; le résultat sera publié ultérieurement.

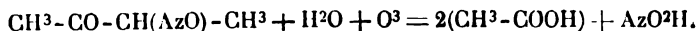
M. W.

Sur la nitrosoéthylméthylacétone ; par M. H. GUTKNECHT (1).

MM. V. Meyer et J. Zublin ont montré, il y a quelque temps, que l'acide azoteux transforme l'éther acétylacétique et ses homologues en dérivés nitrosés de la série grasse. C'est ainsi qu'ils ont préparé l'éther nitroso-acétylacétique, l'acide nitrosopropionique, le nitrosopropionate d'éthyle, la nitrosoacétone, la nitrosométhylacétone et la nitrosoéthylacétone.

Ayant entrepris l'examen plus approfondi de ces différents corps, l'auteur a commencé par l'étude de la nitrosométhylacétone $\text{CH}^3\text{-CO-CH(AzO)-CH}^3$, qui s'obtient le plus facilement à l'état de pureté.

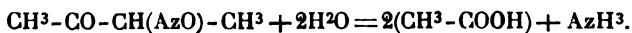
On pouvait espérer que, par une oxydation modérée, ce composé se transformerait en une nitroacétone. Cependant il n'en est rien : sa solution alcaline, traitée par une solution de ferricyanure de potassium, se décompose nettement à froid en acide acétique et acide azoteux, selon l'équation :



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2290.

Le permanganate de potassium ne provoque pas davantage la transformation du groupe AzO en AzO².

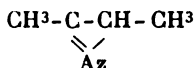
Chauffée à 140° avec de l'acide chlorhydrique étendu, la nitrosométhylacétone donne de l'acide acétique et de l'ammoniaque :



On peut rapprocher cette décomposition de celle du nitroéthane en acide acétique et hydroxylamine, en admettant que la nitrosométhylacétone se scinde d'abord en acide acétique et nitrosoéthane hypothétique, et que l'eau transforme ensuite ce dernier en ammoniaque et acide acétique.

Par réduction, la nitrosométhylacétone fournit l'amidoacétone correspondante. On l'obtient lorsqu'après avoir traité le composé nitrosé par l'étain et l'acide chlorhydrique, on élimine l'étain et qu'on précipite la solution par le carbonate de sodium, ou qu'on agite la liqueur, rendue alcaline, avec de l'éther. La base ainsi préparée est sublimable en longues aiguilles présentant l'aspect de l'acide phthalique anhydre. Elle est fusible vers 80°, bout vers 189° et cristallise dans l'eau bouillante. Soluble dans la soude aqueuse, elle est précipitée de cette solution par l'acide carbonique.

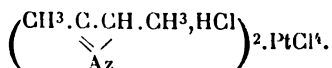
Les analyses de ce corps n'ont pas donné de résultats satisfaisants, car il possède une grande tendance à se convertir en base anhydre et exempte d'oxygène ; l'auteur croit pourtant pouvoir lui attribuer la formule $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}.\text{AzH}^3 - \text{CH}^3$; la base non oxygénée serait représentée par la formule :



Traitée par l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine, la base extraite par l'éther fournit un sel double cristallisant en belles aiguilles jaune d'or ; l'analyse de ce sel concorde avec la formule :



L'action de la chaleur ou l'évaporation dans le vide sur l'acide sulfurique le convertissent en sel de la base non oxygénée, répondant à la formule :



H. D.

Transformation du bromure de propyle en bromure d'isopropyle ; par MM. Aug. KEKULÉ et HUGO SCHRÖTTER (1).

M. Gustavson (*V. Bull.*, t. **31**, p. 71 et 487) a observé ce fait intéressant que le bromure de propyle normal et le bromure d'isopropyle, en agissant sur la benzine, en présence du bromure d'aluminium, fournissent tous deux la même propylbenzine.

Les auteurs ont pensé que la transformation du bromure de propyle en bromure d'isopropyle devait pouvoir se faire en présence du bromure d'aluminium seul.

Le bromure de propyle normal pur, bouillant à 71°, est chauffé quelque temps au réfrigérant ascendant avec du bromure d'aluminium cristallisé, débarrassé de tout excès de brome : à la distillation, on obtient un liquide qui passe à 59-64°, et à 60-63 après purification, et qui montre toutes les propriétés du bromure d'isopropyle.

On comprend maintenant pourquoi M. Gustavson a obtenu le même cumène en partant du bromure de propyle ou du bromure d'isopropyle, et il est prouvé par là que le cumène, préparé au moyen du chlorure d'aluminium, contient le groupe isopropyle.

M. Gustavson a également observé que le cymène, traité par le brome et le bromure d'aluminium (*V. Bull.*, t. **30**, p. 22 et 435), donne du bromure d'isopropyle : c'est que le groupe propylique normal qui y est contenu donne du bromure de propyle, qui se transforme en isopropyle sous l'influence du bromure d'aluminium.

Les auteurs se proposent de rechercher si l'iodure d'aluminium agit comme le bromure, et si le bromure d'isobutyle et le bromure d'amyle, correspondant à l'alcool amylique de fermentation, se transforment en bromures du triméthylcarbinol et du méthylisopropylcarbinol, ou même du diméthyléthylcarbinol.

A. FB.

**Sur les bases dérivées de l'aldol-ammoniaque ;
par M. Ad. WURTZ (2).**

Dans une précédente communication (t. **31**, p. 433), l'auteur a mentionné une base solide et cristallisable qui se forme lorsqu'on

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. **12**, p. 2279.

(2) *Comptes rendus*, t. **88**, p. 1154.

chauffe en tube scellé de 140 à 180° une solution d'aldol dans un excès d'ammoniaque aqueuse. Le même corps peut être obtenu en abondance par un procédé plus commode, qui consiste à chauffer l'aldéhyde crotonique en vase clos à 100°, avec un grand excès d'ammoniaque concentrée. Il faut refroidir fortement l'ammoniaque avant d'y introduire, par petites portions, l'aldéhyde crotonique, car la réaction s'effectue avec dégagement de chaleur. On chauffe la solution au bain-marie dans des matras en verre épais. Par le refroidissement ceux-ci se remplissent de cristaux à peine colorés qu'on sépare à la trompe de l'eau-mère. Concentrée au bain-marie, celle-ci se prend en cristaux qu'on réunit aux précédents et qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. La base hydratée ainsi obtenue se présente en prismes orthorhombiques, incolores et brillants, qui renferment six molécules d'eau et qui s'effleurissent à l'air. Chauffée à 100°, elle devient anhydre et sa composition est alors représentée par la formule $(C^4H^6)^3Az^4H^6$ qui est celle de la *tricrotonylénamine*.

Cette base est très soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide, et facilement soluble dans l'alcool. Chauffée avec précaution dans un tube de verre, la base hydratée perd son eau de cristallisation, puis fond et se volatilise, en apparence sans décomposition; chauffée en vase clos, la base sèche se décompose en dégageant de l'ammonique et en laissant un résidu poisseux. Il n'a donc pas été possible d'en prendre la densité de vapeur. Sous la pression de 40^{mm}, elle paraît distiller vers 190°.

Lorsqu'on chauffe la base avec un excès de HCl à 150°, elle perd son azote à l'état d'ammoniaque et se convertit en une matière résineuse, formée sans doute par la déshydratation partielle et la polymérisation de l'aldéhyde crotonique régénérée.

La tricrotonylénamine forme plusieurs séries de sels avec les acides. Neutres, ces sels cristallisent mal. Lorsqu'on y ajoute un excès d'acide, ils se déposent en fort beaux cristaux.

Chlorhydrate $C^{12}H^{24}Az^4, 3HCl$. — Beaux prismes du type hexagonal, présentant une réaction acide, assez solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, inaltérables à l'air.

Azotate $C^{12}H^{24}Az^4, 8AzO^3H$. — Magnifiques prismes hexagonaux, brillants, solubles dans l'eau, à réaction très acide.

Chloroplatinates. — La solution du chlorhydrate de tricrotonylénamine ne donne pas de précipité avec $PtCl^4$. Par l'évaporation, on obtient un chloroplatinate $C^{12}H^{24}Az^4, 3HCl, 2PtCl^4$ sous

la forme d'une masse cristalline rouge-orange. Lorsqu'on ajoute une grande quantité d'alcool à un mélange de chlorhydrate et de PtCl_4 , il se forme un précipité jaune-orange cristallin, dont la composition répond à la formule $(\text{C}^{12}\text{H}^{24}\text{Az}^4, 4\text{HCl})^3, 3\text{PtCl}_4$.

Chloraurates. — Il en existe plusieurs. L'un d'eux se dépose en magnifiques aiguilles d'un jaune d'or, d'une solution très acide de chlorhydrate de tricrotonylénamine additionnée d'une molécule de chlorure aurique. Ce sel, desséché dans le vide, renferme $\text{C}^{12}\text{H}^{24}\text{Az}^4, 4\text{HCl}, \text{AuCl}^3$. Un autre échantillon, qui était en aiguilles fines répondait à la formule $\text{C}^{12}\text{H}^{24}\text{Az}^4, 8\text{HCl}, \text{AuCl}^3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Enfin, lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée un mélange de chlorhydrate de tricrotonylénamine avec un excès de chlorure d'or, il se dépose des cristaux rouge-orange dont la composition répond à la formule $(\text{C}^{12}\text{H}^{24}\text{Az}^4, 4\text{HCl})^3, 5\text{AuCl}^3$. T. S.

**Nouveau mode de formation de l'acide diméthylacrylique ;
par M. E. DUVILLIER (1).**

En faisant réagir le bromo-isovalérate d'éthyle sur l'éthylate de sodium en solution alcoolique, l'auteur a obtenu un mélange d'éthylisoxysalérate et de diméthylacrylate d'éthyle. Après quelques heures d'ébullition au réfrigérant à reflux, on chasse l'alcool, on ajoute de l'eau au résidu et on soumet le mélange des deux éthers à la distillation. On recueille la fraction qui passe entre 155 et 190° et on la saponifie par la potasse alcoolique.

Par l'addition de sulfate de zinc, on transforme les sels potassiques en sels de zinc solubles dans l'alcool. En décomposant ces derniers par SO_4H^2 et reprenant par l'éther, on obtient, après avoir chassé l'éther, un mélange des deux acides qui laisse déposer à basse température des cristaux incolores, transparents, d'acide diméthylacrylique (2). T. S.

(1) *Comptes rendus*, t. 88, p. 913 et 1209.

(2) L'auteur n'ayant pas eu connaissance du travail de M. de Miller *Bull. Soc. chim.*, t. 32, p. 189) avait considéré cet isomère de l'acide angélique comme nouveau et l'avait désigné sous le nom l'acide *iso-angélique* ; mais il s'est empressé de reconnaître la justesse de la réclamation de priorité présentée par M. de Miller (*Comptes rendus*, t. 88, p. 1209).

(Note de la Rédaction.)

Sur les acides crotoniques monochlorés ; par M. Georges W.-A. KAHLBAUM (1).

L'auteur a étudié :

- 1° L'acide *chlorisocrotonique* ;
- 2° L'acide *chlorotétracrylique* ;
- 3° L'acide *chlorocrotonique*.

Suivant lui, les deux derniers acides sont isomériques et non pas identiques, comme la plupart des auteurs l'avaient admis jusqu'ici. Cette opinion est fondée sur la réaction suivante : l'acide chlorotétracrylique, traité par une lessive de potasse, se transforme en acide tétrorique, tandis que l'acide chlorocrotonique ne subit pas cette transformation sous l'influence du même réactif.

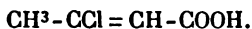
Voici les principales propriétés des trois acides :

1° Acide chlorisocrotonique : fond à 59°,5 ; distille facilement avec la vapeur d'eau. A 7°, il faut 79 parties d'eau pour dissoudre une partie d'acide. La potasse ne le transforme pas en acide tétrorique ;

2° Acide chlorotétracrylique : fond à 94°,5 ; distille mal avec la vapeur d'eau ; cristallise en longues aiguilles pointues et très cassantes. A 12°,5, il faut 44,4 parties d'eau ; à 19°, seulement 35 parties d'eau pour dissoudre une partie d'acide ;

3° Acide chlorocrotonique : fond à 97°,5 ; cristallise en aiguilles allongées et flexibles ; à 12°,5, il faut 50,8 parties d'eau ; à 19°, 39 parties d'eau pour dissoudre 1 partie d'acide.

L'auteur admet pour l'acide chlorotétracrylique la formule de constitution :



W. A.

**Sur les éthers des acides fumarique et maléique ;
par M. R. ANSCHUTZ (2).**

Préparation de l'anhydride maléique. — On prépare d'abord de l'acide maléique par la distillation de l'acide malique, puis on traite l'acide maléique brut par le chlorure d'acétyle, qui le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2335.

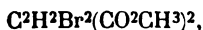
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2280.

transforme en anhydride, que l'on fait cristalliser dans le chloroforme. 1 kilogramme d'acide malique fournit 200 grammes d'anhydride maléique (ce qui équivaut à 56 % du rendement théorique). Cet anhydride se dépose de sa solution dans le chloroforme ou dans l'acide acétique cristallisable sous la forme de fines aiguilles, fusibles à 53°.

Avant d'exposer la préparation et les propriétés des éthers de l'acide fumarique et de l'acide maléique, l'auteur décrit les éthers diéthylique et diméthylique de l'acide dibromosuccinique. Ces deux éthers se préparent indifféremment : soit en traitant l'acide dibromosuccinique par l'alcool à éthérifier, en présence d'acide chlorhydrique, soit par l'addition de brome à l'éther fumarique correspondant.

Éther diéthylique de l'acide dibromosuccinique. — Il fond à 58° et se dépose de sa solution alcoolique sous la forme de rhomboèdres. Chauffé entre 130-170°, il se décompose en perdant de l'acide bromhydrique et donne naissance à l'éther diéthylmonobromomaléique, bouillant à 254-255°.

L'éther diméthylique de l'acide dibromosuccinique



fond à 61,5-62°; il se dépose de sa solution alcoolique en donnant des cristaux mesurables du système clinorhombique, $\beta = 84^\circ 27'$.

Les éthers de l'acide fumarique se préparent soit par l'action d'un alcool sur l'acide fumarique en présence d'acide chlorhydrique, soit en faisant réagir un iodure de radical alcoolique sur le fumarate d'argent. (Voir t. 33, p. 363.)

Les éthers de l'acide maléique ont été tous obtenus en faisant réagir un iodure de radical alcoolique sur le maléate d'argent. Il faut éviter avec grand soin un excès d'iode pouvant provenir de l'iodure alcoolique, ce métalloïde transformant intégralement l'acide maléique, ou ses éthers, en dérivés correspondants de l'acide fumarique.

Éther diéthylfumarique $\text{C}^2\text{H}^2(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2$. — Il bout à 218-218°,5 et possède à 17°,5 une densité de 1,0522. Le brome le transforme en éther diéthyl dibromosuccinique, fusible à 58°.

Éther diméthylfumarique. — Cristaux blancs, fusibles à 102°, bouillant à 192° et distillant avec la vapeur d'eau; ce corps est doué d'une odeur agréable. Il est plus soluble à chaud qu'à froid

dans l'eau, l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther, le chloroforme. Le brome convertit cet éther en éther diméthyldibromosuccinique, fusible à 61-62°.

Ces deux éthers, saponifiés par l'hydrate de baryum, fournissent du fumarate de baryum $C^2H^2(CO^2)^2Ba + 3aq$ cristallisant en petits prismes blancs, transparents.

Éther diéthylmaléique $CO^2C^2H^5.CH = CH.CO^2C^2H^5$. — Liquide incolore bouillant à 225° et possédant une odeur analogue à celle de l'éther fumarique correspondant. Le brome transforme cet éther d'abord en dérivé dibromofumarique, puis en éther dibromosuccinique, fusible à 58°.

Éther diméthylmaléique $CO^2CH^3.CH = CH.CO^2CH^3$. — Liquide incolore, bouillant à 205°. Sa densité à 14° = 1,1529. L'action du brome est la même que pour l'éther éthylique.

En chauffant ces deux éthers au réfrigérant ascendant avec quelques parcelles d'iode, on voit la température de la vapeur baisser et enfin rester stationnaire lorsque tout l'éther maléique a été transformé en éther fumarique.

Le tableau suivant montre, en effet, que les éthers maléiques bouillent plus haut que les éthers fumariques correspondants :

	De l'ac. fumarique.	De l'ac. maléique.	Différence.
Éther diéthylique bout à..	218°,5	à 225°	6°,5
Éther diméthylque — ..	192°	205°	13°

L'auteur, en collaboration avec M. Aschman, a étudié les dérivés éthérés monobromés de ces deux acides.

L'éther diméthylmonobromofumarique $C^2HBr(CO^2CH^3)^2$ se dépose de sa solution éthérée sous forme de cristaux compactes, transparents, fusibles à 30°.

L'éther diéthylmonobromomaléique. — Liquide incolore bouillant à 256° sous la pression ordinaire et à 143° sous la pression de 30-40 millimètres. Sa densité à 17°,5 = 1,4095.

L'éther diméthylmonobromomaléique est un liquide incolore bouillant à 237-238° sous la pression ordinaire et à 126-129° sous la pression de 30-40 millimètres. L'iode le transforme en dérivé fumarique correspondant.

Ces trois éthers ont été préparés en traitant le monobromomaléate et le monobromofumarate d'argent par un iodure alcoolique. Le premier de ces sels d'argent cristallise, le second constitue une poudre amorphe.

H. G.

et les acides maléique et malique : par H. G. TAYLOR II.

40 à 50 grammes d'acide α -dibromopropionique pur ont été mis par un excès de lessive de potasse; on a ajouté à ce mélange une solution de cyanure de potassium, puis on a chauffé en un appareil à reflux, pendant huit heures environ. Après refroidissement, on a acidifié le liquide par l'acide chlorhydrique; précipité brun s'est formé. On a filtré, traité par l'éther, puis lavé cet éther. Le résidu de cette dernière opération était un solide brunité qui, dans le vide sec, n'a pas tardé à se prendre en une masse cristalline. L'auteur a reconnu dans les cristaux se formés la présence des acides maléique et malique.

L'acide maléique a été caractérisé par l'analyse de ses sels de cuivre, de sodium et d'argent. Ce dernier sel, traité par l'hydrogène sulfuré, a donné un acide présentant le même point de fusion et les mêmes propriétés que l'acide maléique ordinaire.

L'acide malique a été séparé au moyen de l'acétate de plomb. Le sel plombique, les sels de calcium et le baryum ont été analysés et ont permis de caractériser l'acide malique. Le sel de plomb a fourni un acide libre cristallisant en petites aiguilles solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, fusibles à 100°. Ce point de fusion et la solubilité dans l'éther sont deux caractères qui n'appartiennent pas à l'acide malique ordinaire. Les sels de baryum de calcium de l'acide isomalique de Krimmerer diffèrent aussi de leur solubilité les sels maliques et bariques étudiés par l'auteur. Mais l'acide qu'il a obtenu se rapproche surtout de l'acide malique préparé par Schmoeper en partant de l'acide isosuccinique. En effet, l'acide Schmoeper, cet acide isomalique se décompose à 100° en dégageant le l'acide carbonique, et le résidu est mé par un acide en forme in et le l'acide étant beaucoup analogie avec le lactate de zinc. L'auteur a constaté que l'acide liquide dérivé de l'acide α -dibromopropionique dégageait effectivement du gaz carbonique à 100° sous pression réduite. L'auteur a préparé un sel de zinc isomalique en lactate d'acide.

**Sur le dédoublement de l'acide malique inactif ;
par M. G.-J.-W. BREMER (1).**

Dans une publication antérieure (t. 25, p. 6), M. Bremer avait exprimé l'idée que l'acide malique, optiquement inactif, préparé par la réduction de l'acide racémique au moyen de l'acide iodhydrique, pourrait être dédoublé en acides dextrogyre et lévogyre. Ce résultat a été obtenu par l'auteur au moyen du sel de cinchonine. Une solution concentrée de malate de cinchonine ne donne pas de cristaux, mais si l'on y introduit un cristal du sel de cinchonine de l'acide malique *lévogyre*, il se dépose du malate de cinchonine *dextrogyre*.

En opérant sur une solution de 13^{gr},8 d'acide, on obtient 12 grammes de sel. Ce sel fut transformé en sel d'ammonium, et le sel acide d'ammonium donne dans le polarimètre de Laurent les chiffres suivants : 2^{gr},257 dissous dans 25^{gr},65 d'eau à 13°, densité 1,037 ; une colonne de 22 centimètres produit une déviation de +1°,17 ; d'où l'on déduit pour le pouvoir rotatoire spécifique = +6°,316.

Les eaux mères du sel de cinchonine fournissent un malate acide *lévogyre* d'ammonium, dont 2,842 grammes dissous dans 25 grammes d'eau, produisent une déviation de — 0°,61 pour une colonne de 22 centimètres. La solution à 4° a une densité de 1,0995 ; le pouvoir rotatoire spécifique est de — 2°,596.

L'auteur propose le nom d'acide *paramalique* pour l'acide inactif, et d'acide *antimalique* pour l'acide dextrogyre, à cause de son opposition à l'acide naturel ou lévogyre. M. W.

Sur l'acide dioxyfumarique ; par M. S. TANATAR (2).

L'auteur a entrepris ce travail pour étudier la constitution de l'acide fumarique et son isomérisation avec l'acide maléique ; il ne traitera dans cette note que du produit d'oxydation de l'acide fumarique, l'acide dioxyfumarique. Cet acide se produit par l'oxydation, au moyen du bichromate de potassium, du fumarate acide de potassium. L'acide fumarique employé a été préparé au moyen de l'acide maléique.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 351.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2293.

Cette oxydation s'effectue de la manière suivante : on ajoute une solution aqueuse saturée à froid de permanganate de potassium à une solution aqueuse étendue de fumarate acide de potassium, dans le rapport de $2 \frac{1}{2}$ parties de permanganate pour 1 partie d'acide fumarique. Le mélange doit se faire dans un vase refroidi, en ayant soin que la température ne s'élève pas trop. Quand tout le permanganate a été ajouté, on chauffe au bain-marie, puis on filtre pour séparer le bioxyde de manganèse, et la liqueur filtrée est précipitée par l'acétate de plomb.

Le précipité plombique contient les acides dioxyfumarique, fumarique non décomposé et oxalique, qui prend souvent naissance pendant l'oxydation, en même temps qu'il se dégage une certaine quantité d'acide carbonique. Le précipité plombique est décomposé par l'hydrogène sulfuré, et la liqueur, séparée par filtration du sulfure de plomb, est évaporée au bain-marie jusqu'à commencement de cristallisation. On la laisse refroidir et on y ajoute de l'alcool, qui ne précipite que l'acide dioxyfumarique sous la forme d'une poudre blanche que l'on lave à l'éther pour enlever l'acide fumarique qui aurait pu être entraîné pendant la précipitation. Pour obtenir l'acide dioxyfumarique absolument pur, on le transforme en sel d'argent et on décompose ce dernier par l'acide chlorhydrique.

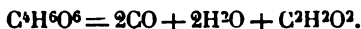
L'acide dioxyfumarique pur est blanc, cristallisé, assez soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther ; il a pour formule $C^4H^4O^6$. Une température de 200° ne l'altère pas, mais chauffé au delà, il se boursoufle en laissant distiller une huile acide.

L'acide dioxyfumarique forme deux sels de potassium. Le *sel acide* s'obtient en saturant exactement par la potasse une solution aqueuse d'acide dioxyfumarique ; ce sel, très peu soluble, cristallise immédiatement et a pour composition $C^4H^3KO^6$.

Le *sel neutre*, qui est très soluble, cristallise par l'évaporation de sa solution aqueuse.

Le *dioxyfumarate de baryum* est soluble à chaud, mais non à froid, il est soluble dans l'acide acétique. Le sel de strontium est moins soluble que le sel de baryum. Les sels de chaux, de magnésie, d'oxydure de fer, de zinc, de nickel, de cuivre, de cobalt et de cadmium sont troublés par l'addition de dioxyfumarate de potassium.

La formation de l'acide glycolique s'explique aisément de la manière suivante : sous l'influence de l'acide sulfurique, l'acide tartrique se dédouble en oxyde de carbone, en eau et en composé intermédiaire possédant la composition du glyoxal :



Ce dernier, en fixant une molécule d'eau, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un composé sulfoconjugué, donne l'acide glycolique :



T. S.

Sur la nitrosoguanidine ; par M. L. JOUSSELIN (1).

La méthode de préparation indiquée par l'auteur (t. 30, p. 186) est d'une exécution difficile et ne donne qu'un faible rendement. Le procédé suivant permet d'obtenir la nitrosoguanidine en quantités notables. Le nitrate de guanidine pulvérisé et soigneusement desséché est délayé dans l'acide azotique fumant, dans lequel on fait passer un courant d'acide azoteux. Ce sel se dissout peu à peu, et au bout d'une demi-heure on précipite par l'eau. Les fines aiguilles feutrées qui se déposent immédiatement sont exprimées dans une toile, lavées à l'eau froide et recristallisées dans l'eau bouillante.

L'eau-mère, qui contient encore une certaine quantité de nitrosoguanidine, soluble dans l'acide étendu, est neutralisée par des fragments de marbre ; par concentration, elle donne une nouvelle cristallisation de nitrosoguanidine.

L'acide azotique concentré dissout la nitrosoguanidine à l'aide d'une douce chaleur ; par le refroidissement, il se dépose un *azotate* $CH^4Az^4O.AzO^3H$ en écailles nacrées. Avec un acide plus étendu, on obtient, par évaporation spontanée, de grandes lames du même sel. L'acide chlorhydrique concentré dissout à chaud la nitrosoguanidine et donne par refroidissement un beau sel en lamelles chatoyantes, aussi décomposable que l'azotate. L'acide sulfurique décompose la nitrosoguanidine.

Les alcalis concentrés donnent immédiatement un dégagement d'ammoniaque.

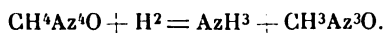
¹ *Comptes rendus*, t. 88, p. 814.

En outre de la réaction de Liebermann, la nitrosoguanidine en présente une autre assez curieuse : en la dissolvant dans un peu d'eau et en ajoutant un peu de potasse très diluée, puis une goutte de sulfate ferreux, on voit se développer bientôt une magnifique coloration pourpre, qui disparaît au bout de quelques heures et que les acides détruisent immédiatement. En traitant la solution pourpre par de l'alcool étheré, puis par de l'alcool absolu, on voit, en examinant le dépôt solide au microscope, de petits prismes rouge foncé au milieu du sulfate de potasse précipité.

Si l'on délaye la nitrosoguanidine dans un peu d'eau à 40°, et qu'on l'additionne de fer réduit par l'hydrogène, on voit apparaître la même coloration pourpre, ce qui donne lieu de penser qu'elle provenait d'une réduction. Cette coloration pourpre disparaît ensuite pour faire place à une teinte jaune, et il se dégage de l'ammoniaque.

En laissant refroidir, la nitrosoguanidine cristallise, et l'eau-mère, évaporée à 60° dans le vide, laisse déposer une petite quantité d'un corps jaune de soufre, d'apparence amorphe, mais présentant au microscope des lamelles transparentes groupées autour d'un centre commun et mélangées d'aiguilles de nitrosoguanidine, dont il est difficile de le séparer entièrement.

Ce composé jaune, assez soluble dans l'eau, est très instable ; sa solution se décompose rapidement à la température ordinaire et instantanément à 100°. Son analyse a fourni des résultats qui s'accordent assez bien avec la formule $\text{CH}^3\text{Az}^3\text{O}$. L'équation suivante rend compte du dégagement d'ammoniaque qui accompagne la formation de ce corps :



T. S.

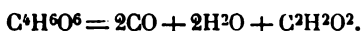
Sur les sels de guanidine ; par M. L. JOUSSELIN (1).

La méthode de l'auteur permet d'obtenir directement les sels de guanidine, en partant du sulfocyanate, et sans recourir au carbonate, comme intermédiaire. Elle est particulièrement facile et avantageuse lorsqu'il s'agit de préparer l'azotate.

Le sulfocyanate de guanidine, préparé selon la méthode de M. Volhard (t. 22, p. 123), est desséché à l'étuve, puis délayé

(1) *Comptes rendus*, t. 88, p. 1086.

La formation de l'acide glycolique s'explique aisément de la manière suivante : sous l'influence de l'acide sulfurique, l'acide tartrique se dédouble en oxyde de carbone, en eau et en composé intermédiaire possédant la composition du glyoxal :



Ce dernier, en fixant une molécule d'eau, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un composé sulfoconjugué, donne l'acide glycolique :



T. S.

Sur la nitrosoguanidine ; par M. L. JOUSSELIN (1).

La méthode de préparation indiquée par l'auteur (t. 30, p. 186) est d'une exécution difficile et ne donne qu'un faible rendement. Le procédé suivant permet d'obtenir la nitrosoguanidine en quantités notables. Le nitrate de guanidine pulvérisé et soigneusement desséché est délayé dans l'acide azotique fumant, dans lequel on fait passer un courant d'acide azoteux. Ce sel se dissout peu à peu, et au bout d'une demi-heure on précipite par l'eau. Les fines aiguilles feutrées qui se déposent immédiatement sont exprimées dans une toile, lavées à l'eau froide et recristallisées dans l'eau bouillante.

L'eau-mère, qui contient encore une certaine quantité de nitrosoguanidine, soluble dans l'acide étendu, est neutralisée par des fragments de marbre ; par concentration, elle donne une nouvelle cristallisation de nitrosoguanidine.

L'acide azotique concentré dissout la nitrosoguanidine à l'aide d'une douce chaleur ; par le refroidissement, il se dépose un *azotate* CH^4Az^4O, AzO^3H en écailles nacrées. Avec un acide plus étendu, on obtient, par évaporation spontanée, de grandes lames du même sel. L'acide chlorhydrique concentré dissout à chaud la nitrosoguanidine et donne par refroidissement un beau sel en lamelles chatoyantes, aussi décomposable que l'azotate. L'acide sulfurique décompose la nitrosoguanidine.

Les alcalis concentrés donnent immédiatement un dégagement d'ammoniaque.

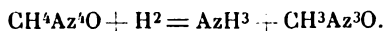
(1) *Comptes rendus*, t. 88, p. 814.

En outre de la réaction de Liebermann, la nitrosoguanidine en présente une autre assez curieuse : en la dissolvant dans un peu d'eau et en ajoutant un peu de potasse très diluée, puis une goutte de sulfate ferreux, on voit se développer bientôt une magnifique coloration pourpre, qui disparaît au bout de quelques heures et que les acides détruisent immédiatement. En traitant la solution pourpre par de l'alcool étheré, puis par de l'alcool absolu, on voit, en examinant le dépôt solide au microscope, de petits prismes rouge foncé au milieu du sulfate de potasse précipité.

Si l'on délaye la nitrosoguanidine dans un peu d'eau à 40°, et qu'on l'additionne de fer réduit par l'hydrogène, on voit apparaître la même coloration pourpre, ce qui donne lieu de penser qu'elle provenait d'une réduction. Cette coloration pourpre disparaît ensuite pour faire place à une teinte jaune, et il se dégage de l'ammoniaque.

En laissant refroidir, la nitrosoguanidine cristallise, et l'eau-mère, évaporée à 60° dans le vide, laisse déposer une petite quantité d'un corps jaune de soufre, d'apparence amorphe, mais présentant au microscope des lamelles transparentes groupées autour d'un centre commun et mélangées d'aiguilles de nitrosoguanidine, dont il est difficile de le séparer entièrement.

Ce composé jaune, assez soluble dans l'eau, est très instable ; sa solution se décompose rapidement à la température ordinaire et instantanément à 100°. Son analyse a fourni des résultats qui s'accordent assez bien avec la formule $\text{CH}^3\text{Az}^3\text{O}$. L'équation suivante rend compte du dégagement d'ammoniaque qui accompagne la formation de ce corps :



T. S.

Sur les sels de guanidine ; par M. L. JOUSSELIN (1).

La méthode de l'auteur permet d'obtenir directement les sels de guanidine, en partant du sulfocyanate, et sans recourir au carbonate, comme intermédiaire. Elle est particulièrement facile et avantageuse lorsqu'il s'agit de préparer l'azotate.

Le sulfocyanate de guanidine, préparé selon la méthode de M. Volhard (t. 22, p. 123), est desséché à l'étuve, puis délayé

(1) *Comptes rendus*, t. 88, p. 1086.

dans un mortier avec de l'acide azotique, étendu de 1/10 d'eau, en quantité suffisante pour former une pâte épaisse. On broie jusqu'à ce que le sulfocyanate soit dissous ; presque aussitôt la liqueur devient pâteuse, par suite de la formation d'un précipité cristallin d'azotate. On jette cette pâte sur un entonnoir dont la douille renferme un tampon d'amiante ou de coton de verre et on filtre à la trompe. Les cristaux, ainsi débarrassés de l'eau-mère, sont lavés avec un peu d'eau, puis avec un peu d'alcool qui enlève l'eau, et constituent de l'azotate de guanidine assez pur. L'eau-mère azotique, étendue et portée à l'ébullition, dégage de l'acide sulfocyanique. Après filtration et concentration, elle fournit de l'azotate de guanidine coloré en jaune, qu'un traitement par le noir animal suivi d'une nouvelle cristallisation, suffit à purifier. Le seul inconvénient de cette méthode, c'est que le mélange de sulfocyanate avec AzO^3H doit être opéré rapidement, autrement il se produit une assez vive déflagration, surtout avec un acide nitreux.

Pour préparer le carbonate de guanidine on délaye le sulfocyanate dans SO^4H^2 étendu, et on porte à l'ébullition : il y a départ d'acide sulfocyanique et, après refroidissement, la liqueur donne une belle cristallisation d'acide persulfocyanique. En traitant cette solution acide par un excès de carbonate de baryum et filtrant, on a, par évaporation spontanée, le carbonate de guanidine.

En dissolvant le carbonate dans une quantité mesurée d'acide sulfurique étendu, et ajoutant ensuite la quantité correspondante d'une solution de baryte titrée par rapport à la première liqueur, on obtient la guanidine libre.

Lorsqu'on broie l'azotate de guanidine avec l'acide sulfurique concentré, la masse s'échauffe en dégageant des vapeurs nitreuses. Cette masse, desséchée sur une brique poreuse, ne contient plus d'acide sulfurique et en la reprenant par l'eau bouillante, on obtient, après refroidissement, une belle cristallisation de nitrosoguanidine. C'est une bonne méthode de préparation de ce corps.

T. S.

Synthèse du biguanide ; par M. R. HERTH (1).

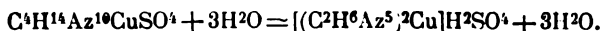
Des recherches nombreuses ont été entreprises pour préparer le *biguanide* qui serait à la guanidine ce que le biuret est à l'urée.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 1, p. 88; janvier 1880.

M. Herth, en traitant la sulfo-urée avec une solution ammoniacale d'oxyhydrate de cuivre au bain-marie, en ayant soin de remplacer l'ammoniaque qui s'évapore, a obtenu de la dicyanodiamide et en même temps un produit secondaire. Ce produit, il a pu le transformer en un dérivé du biguanide. L'expérience avait démontré que ce produit secondaire se formait par l'action d'une petite quantité de sulfate de cuivre, contenue dans la solution ammoniacale, sur la dicyanodiamide, à une température un peu au delà de 100°.

Pour préparer ce dérivé du biguanide, qui n'est autre qu'un *sulfate double* de cuivre et de biguanide, on opère de la manière suivante :

On sature une solution saturée de sulfate de cuivre dans de l'ammoniaque à 19 % avec de la dicyanamide, puis on filtre après quelque temps, et lorsque la liqueur ne se trouble plus au bout de quelques heures, on remplace le gaz ammoniac qui s'est volatilisé, et on l'introduit dans des tubes, ayant soin de les remplir autant que possible. Puis on les chauffe pendant douze heures à 105-110°. Par le refroidissement, on obtient des cristaux rouges que l'on lave à l'eau froide. Ces cristaux rouges sont insolubles dans l'eau froide ; ils correspondent à la formule du *sulfate de cuivre et de biguanide* :



Ce composé, dissous dans de l'acide sulfurique étendu, laisse déposer par l'évaporation de la solution des rhomboèdres incolores de *sulfate de biguanide* $C^2H^7Az^5.H^2SO^4$.

Lorsqu'on chauffe de la dicyanodiamide avec une solution d'oxyhydrate de cuivre, exempt de sulfate, dans de l'ammoniaque à 19 %, on obtient une solution violette. Celle-ci laisse déposer par le refroidissement des prismes aplatis de *cupro-biguanide*. On les purifie par lavage à l'eau froide. Séchés sur du chlorure de calcium, ils correspondent à la formule $(C^2H^6Az^5)_2Cu$.

Cette combinaison cuivrique traitée par un acide, puis par l'hydrogène sulfuré, fournit des sels de biguanide. L'auteur a préparé le *chlorhydrate* $C^2H^7Az^5.2HCl$, le *chloroplatinate*

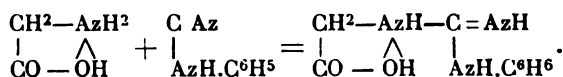


et le *sulfate* $C^2H^7Az^5.SO^4H^2 + H^2O$.

M. W.

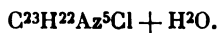
Sur les guanidines substituées ; par M. Franz BERGER (1).

L'auteur a fait réagir la phénylcyanamide sur le glyocolle. Les deux composés étaient dissous dans l'alcool très étendu, et la solution avait été rendue alcaline par addition d'ammoniaque. Au bout de trois semaines, il a constaté la formation d'un produit d'addition qui avait pris naissance suivant l'équation



L'auteur désigne le nouveau composé sous le nom de *glycolyl-monophénylguanidine*. Ce composé brunit lorsqu'on le chauffe au-dessus de 240°, et il fond vers 260° en se décomposant.

En faisant bouillir la *dicyanodiorthocrésylguanidine* avec l'aniline, reprenant par une petite quantité d'alcool, et traitant par l'acide chlorhydrique étendu, l'auteur a obtenu le chlorhydrate de la modification β de la dicyanodiorthocrésylphénylguanidine :



Ce composé cristallise en belles et fines aiguilles d'un rouge brunâtre, douées d'un reflet violacé. Il se dissout difficilement dans l'alcool absolu bouillant.

W. œ.

Sur l'acide mucobromique ; par M. H.-B. HILL (2).

L'auteur a fait agir, entre 140° et 150°, une molécule de brome sur deux molécules d'acide mucobromique ; il a constaté la formation d'acide bromhydrique, de gaz carbonique, d'anhydride dibromomaléique (*acide bromomucobromique* de Hill et Jackson) et d'acide dibromosuccinique en petite quantité. Le produit de la réaction a été traité par l'eau ; il s'est formé de l'acide dibromomaléique qui a été analysé et caractérisé par l'étude de plusieurs de ses sels.

L'acide ainsi formé est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, presque insoluble dans la benzine, l'essence de pétrole, le chlo-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 992.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 734.

roforme et le sulfure de carbone, même à chaud. Il fond entre 120 et 125°. Lorsqu'on le fait cristalliser dans le chloroforme, il se présente sous la forme d'aiguilles fines et allongées. Chauffé dans un courant de gaz carbonique, il se transforme en son anhydride.

Cet anhydride se sublime sous la forme d'aiguilles larges et brillantes, fusibles à 114-115°, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, l'essence de pétrole et le sulfure de carbone. Il a pour composition :



D'après ces divers caractères, l'acide dibromomaléique dérivé de l'acide mucobromique, est identique avec celui dérivé de l'acide succinique.

L'auteur a ensuite traité l'acide mucobromique par l'oxyde d'argent, et il a obtenu l'acide dibromomaléique. On peut donc considérer l'acide mucobromique comme l'aldéhyde de l'acide dibromomaléique.

W. œ.

Sur un nouvel acide, l'acide paragluconique, isomérique avec l'acide gluconique ; par M. M. HÖNIG (1).

Les hydrates de carbone ont fourni jusqu'à présent trois acides de la formule $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^7$: ce sont les acides gluconique, dextronique, et gluconique de Grieshammer. L'acide mannitique forme le quatrième de ces acides, qui peuvent exister sous six modifications isomériques. M. Hönig a obtenu un cinquième acide de cette formule : c'est l'acide *paragluconique*.

Pour préparer ce composé, on traite, à la température ordinaire, l'acide gluconique sec par 2 à 3 fois son poids d'acide nitrique (de densité 1,30) jusqu'à dissolution complète. Puis on neutralise la liqueur par l'ammoniaque et on évapore au bain-marie. Lorsque le liquide, enlevé du bain-marie, se sépare en deux couches, on le laisse refroidir et on obtient ainsi des cristaux clinorhombiques de paragluconate d'ammonium, qu'on lave avec de l'alcool pour les séparer de l'azotate d'ammonium. On les purifie ensuite par cristallisation dans l'alcool.

Le sel est pur lorsqu'il ne s'altère pas à 100° ; une trace d'azotate d'ammonium le brunit à cette température.

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 1, p. 48; janvier 1880.

Pour isoler l'acide de ce sel on le transforme en sel de plomb, que l'on décompose par l'hydrogène sulfuré, et on évapore la solution dans le vide.

L'acide paragluconique $C^6H^{12}O^7$ est un sirop incolore, doué d'une saveur très acide, insoluble dans l'alcool ; les sels métalliques ne précipitent pas sa solution.

Le sel d'ammonium $C^6H^{11}(AzH^4)O^7$, et le sel de potassium $C^6H^{11}KO^7$ sont cristallisés.

Les sels de baryum $(C^6H^{11}O^7)^2Ba$, et de calcium $(C^6H^{11}O^7)^2Ca$ sont amorphes ; le sel plombique $C^6H^8Pb^2O^7$ est un précipité que l'on obtient par le sous-acétate de plomb.

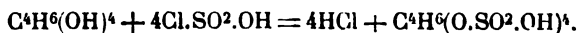
Cet acide diffère des acides gluconique, dextronique et mannique en ce que ses sels alcalins sont cristallisés, tandis que les sels alcalins de ces derniers sont amorphes. Les sels alcalino-terreux de l'acide paragluconique et de l'acide mannique sont amorphes, ceux des acides gluconique et dextronique sont cristallisés. Il se distingue de l'acide gluconique de Grieshammer par ses sels alcalins qui sont cristallisés, ceux de ce dernier acide étant amorphes.

La constitution de cet acide n'est pas fixée.

M. W.

Sur les sulfates acides des alcools polyvalents et des hydrates de carbone ; par M. P. CLAEISSON (1).

Les alcools polyvalents traités par l'acide sulfurique engendrent des éthers sulfuriques acides, mais la réaction n'est jamais totale ; elle est limitée par l'action de l'eau formée sur l'éther acide. En substituant la chlorhydrine sulfurique à l'acide, on observe de même la production d'éthers sulfuriques acides avec dégagement de gaz chlorhydrique ; la réaction est totale et s'étend à tous les oxhydroyles de l'alcool. L'érythrite, par exemple, fournit ainsi un éther tétrasulfurique en vertu de la réaction :



Ces éthers acides sont instables au contact de l'eau qui les double rapidement en alcool et éthers sulfuriques acides moins

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 20, p. 1 à 34.

saturés. Les sels de tous ces acides sont pour la plupart amorphes et très solubles.

ACIDE GLYCOLDISULFURIQUE. — On introduit goutte à goutte le glycol ordinaire (1 mol.) dans la chlorhydrine sulfurique (2 mol.) refroidie avec de la glace ; après la réaction qui est très vive, on chauffe doucement pour chasser l'acide chlorhydrique dissous, et l'on obtient ainsi l'acide glycoldisulfurique sous la forme d'un liquide très épais ne pouvant être solidifié par le froid. Il est insoluble dans l'éther ; vers 160° il commence à se décomposer. Par neutralisation de sa solution aqueuse, au moyen des carbonates, on prépare les sels correspondants.

Sel de baryum $C^2H^4(SO^4)_2Ba + 2H^2O$. Aiguilles fines feutrées ; sa solution se décompose par l'évaporation au bain-marie.

Sel de potassium. Il cristallise en prismes minces se réunissant en masses anhydres d'un éclat argentin. Le *sel de plomb* est également cristallisable ; les autres sels sont amorphes.

Par une ébullition prolongée avec l'eau, l'acide glycoldisulfurique régénère du glycol.

ACIDES GLYCÉRINE-SULFURIQUES. — On introduit au moyen d'une baguette de petites quantités de glycérine bien privée d'eau dans la chlorhydrine sulfurique et l'on arrête l'opération lorsque la masse est devenue épaisse et que la réaction ne s'accomplit plus que lentement. Le produit laisse alors déposer, au bout d'un temps variable avec la concentration, des masses cristallines brillantes composées de petits prismes qu'on met à égoutter sur des plaques de poterie poreuses chauffées préalablement et refroidies sur l'acide sulfurique.

L'acide glycérine-trisulfurique $C^3H^5(SO^4H)^3$ constitue une masse blanche, facilement altérable ; il était souillé d'une petite quantité d'un corps chloré (1,81 % de chlore). A une température peu élevée, il noircit et se transforme en une matière humique. L'acide attire avidement l'eau de l'air et se dissout avec un grand dégagement de chaleur dans l'eau ; il se trouve par cela même en partie saponifié et transformé en acide glycérine-disulfurique. Lorsqu'il s'agit de préparer les sels qui sont incristallissables, il faut opérer la dissolution à froid et neutraliser par les carbonates. Le glycérine-trisulfate de baryum est très soluble dans l'eau ; l'alcool le précipite de cette solution sous la forme d'une huile qui se concrète lorsqu'on la malaxe avec de l'alcool absolu.

ACIDE ÉRYTHRITE-TÉTRASULFURIQUE. — L'érythrite se dissout dans

la chlorhydrine sulfurique sans la moindre coloration et l'éther sulfurique acide formé ne tarde pas à se déposer à l'état de petits cristaux prismatiques. Mis à égoutter sur des plaques poreuses, cet acide renferme $C^4H^6(SO^4H)^4$. Il est déliquescent et se saponifie rapidement par l'eau bouillante. Dans la préparation des sels, on dissout l'acide dans l'eau glacée.

Sel potassique $C^4H^6(SO^4K)^4 + 4H^2O$. Tables hexagonales, transparentes, presque insolubles dans l'eau froide, très solubles à chaud. Le sel perd son eau à 100°.

Sel de baryum $C^4H^6(SO^4)^4Ba^2 + 4H^2O$. La solution de l'acide, neutralisée par le carbonate de baryum, ne contient pas trace de baryum, le sel formé étant insoluble dans l'eau ; malgré cette particularité, le sel potassique n'est que très lentement décomposé par le chlorure de baryum : il faut chauffer pendant longtemps au bain-marie des solutions des deux sels pour observer la formation lente d'un dépôt cristallin d'érythrite-tétrasulfate de baryum.

Le *sel de plomb* est aussi insoluble dans l'eau, et cependant on ne peut le préparer par double décomposition entre le sel de potassium et l'acétate de plomb. Les autres sels sont solubles, à l'exception du sel argentique.

ACIDE MANNITE-HEXASULFURIQUE. — La dissolution de la mannite dans la chlorhydrine sulfurique s'opère d'abord rapidement, mais plus tard il faut avoir recours à une douce chaleur pour l'achever. L'acide formé est incristallisable de sorte qu'il n'a pu être analysé, mais la composition de ses sels montre qu'il constitue l'acide mannite-hexasulfurique. Pour préparer le *sel de baryum*, on fait couler le produit goutte à goutte sur des morceaux de glace, de manière à le dissoudre sans la moindre élévation de température, et on neutralise immédiatement la solution avec du carbonate de baryum. Le liquide filtré étant additionné d'alcool absolu, laisse déposer le sel barytique sous la forme d'une huile qui possède la propriété singulière de se transformer spontanément en une modification cristalline et insoluble. Sous cette forme il renferme $C^6H^8(SO^4)^6Ba^3 + 5H^2O$. Complètement insoluble dans l'eau et dans les acides, il n'est qu'incomplètement décomposé par l'acide sulfurique. Il noircit à 100°.

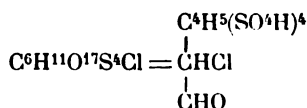
Le *sel de calcium* est déliquescent ; sa composition correspond à celle du dérivé barytique. Les autres sels sont amorphes et très solubles.

L'acide mannite-hexasulfurique est dextrogyre; en solution dans la chlorhydrine sulfurique, il possède le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = + 24^{\circ},5$.

Mannite-tétrasulfurique. L'acide hexasulfurique est rapidement décomposé par l'eau; au bout de 48 heures de contact, la saponification a progressé jusqu'à l'acide tétrasulfurique, dont le sel barytique se présente sous la forme d'une poudre, soluble dans l'eau et précipitable sous forme huileuse par l'alcool. Le pouvoir rotatoire de cet acide n'est que de $[\alpha]_D = + 9^{\circ},1$.

ACIDE DULCITANE-PENTASULFURIQUE. — Préparé comme les acides précédents, il ne peut être amené à cristallisation. Son *sel de baryum* renferme $[C^6H^7(SO^4)^5]_2Ba^5 + 6H^2O$; il est amorphe, soluble dans l'eau et inactif sur la lumière polarisée; chauffé au bain-marie pendant quelque temps avec de l'eau, cet acide donne de la dulcitane, tandis que les autres, décrits précédemment, régénèrent l'alcool polyvalent primitif. C'est pour cette raison que l'auteur considère l'éther sulfurique préparé avec la dulcité comme un dérivé de la dulcitane.

ACIDE CHLORHYDRODEXTROSE-TÉTRASULFURIQUE. — Les hydrates de carbone, glucose ou ses générateurs: dextrine, amidon et cellulose, se dissolvent avec plus ou moins de facilité dans la chlorhydrine sulfurique; il se dégage du gaz chlorhydrique et il se produit un seul et même composé, l'acide chlorhydrodextrose-tétrasulfurique :



comparable à l'acétochlorhydrose de Colley.

Voici comment on obtient cet acide au moyen de la glucose : Cette matière, séchée dans le vide, répondant par conséquent à la formule $C^6H^{12}O^6 + H^2O$, est introduite, à l'état de poudre et par petites portions, dans la chlorhydrine sulfurique. La dissolution s'opère avec un dégagement régulier de gaz chlorhydrique et sans que le liquide se colore. Vers la fin, le liquide étant devenu épais, la dissolution doit être accélérée par une très douce chaleur. A ce moment, il est très important de n'ajouter que de très petites quantités de glucose à la fois et de ne pas dépasser un certain degré de chaleur : si l'on n'observe pas cette précaution, une

décomposition complète a lieu en un point et se propage presque aussitôt à travers toute la masse, en donnant lieu à un dégagement considérable de chaleur et de gaz sulfureux, et à la formation de produits charbonnés. L'auteur compare la dissolution de la glucose dans la chlorhydrine sulfurique avec les corps explosifs. Lorsqu'on a évité cet écueil, la solution un peu foncée, laisse déposer au bout d'un temps variable de beaux prismes transparents ou des masses cristallines confuses. Séparés de l'eau-mère et mis à égoutter sur des plaques poreuses fraîchement calcinées et refroidies sur l'acide sulfurique, ces cristaux constituent l'acide chlorhydro-dextrose-tétrasulfurique.

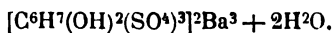
Cet acide est déliquescent ; il se dissout très aisément dans l'eau avec dégagement de chaleur ; en solution, il se décompose rapidement, en perdant d'abord l'atome de chlore et donnant un acide dextrose-tétrasulfurique, puis, au bout de 24 heures, un acide dextrose-trisulfurique. Ce dernier acide présente lui-même une faible stabilité et régénère, par l'eau chaude, de la glucose. L'acide chlorhydrodextrose-tétrasulfurique est fortement dextrogyre : en solution dans la chlorhydrine sulfurique ou dans l'eau (lorsque pendant la dissolution on a empêché toute élévation de température), il possède le pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = +71^{\circ}30' \text{ à } 73^{\circ}6'.$$

L'identité des pouvoirs rotatoires de produits préparés avec la glucose, la dextrine ou l'amidon, démontre l'identité de ces produits. L'acide préparé avec la cellulose offrait un pouvoir rotatoire plus faible $60^{\circ}12'$, mais il était beaucoup moins pur.

ACIDE DEXTROSE-TÉTRASULFURIQUE. — Lorsqu'on neutralise par les carbonates l'acide précédent, on obtient des sels exempts de chlore, dont la composition correspond sensiblement aux dextrose-tétrasulfates. Ils sont peu stables, amorphes, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool concentré. L'acide possède un pouvoir rotatoire de $+51^{\circ}$; ce pouvoir diminue rapidement, mais devient constant au bout de 24 heures ; à ce moment l'acide dextrose-tétrasulfurique s'est transformé en acide trisulfurique.

ACIDE DEXTROSE-TRISULFURIQUE. — Son pouvoir rotatoire, à droite, est de $[\alpha]_D = +43^{\circ}12'$. Le sel de baryum amorphe renferme :



CHLORHYDRINE SULFURIQUE ET AUTRES HYDRATES DE CARBONE. — L'*inuline* donne une solution colorée qui ne cristallise pas et qui se décompose rapidement; par neutralisation, on peut en retirer un sel de baryum qui semble correspondre à un acide lévulose-tétrasulfurique, faiblement dextrogyre (+ 11°30'). La *saccharose* donne d'abord une solution incolore, qui se décompose après quelques heures déjà.

La *lactose* cristallisée fournit une solution incristallisable; si l'on emploie par contre de la lactose anhydre, la liqueur laisse déposer des cristaux d'acide chlorhydrodextrose-tétrasulfurique, le composé engendré par le galactose restant en dissolution. A. N.

Sur la production de l'hydrocellulose et sur sa transformation en pyroxyles pulvéralents; par M. Aimé GIRARD (1)

L'auteur a fait connaître (*Bull. Soc. chim.* t. 26, p. 190) sous le nom d'*hydrocellulose* un composé défini résultant de l'hydratation de la cellulose et ayant pour composition $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Cette matière se produit lorsqu'on immerge pendant quelques heures une matière cellulosique quelconque (coton, lin, chanvre, jute, paille, bois, moelle de sureau, etc.) dans l'acide sulfurique à 45°^{Bé} ou dans l'acide chlorhydrique à 24°^{Bé}.

On l'obtient également en imbibant la matière d'une solution acide très faible et l'essorant de manière qu'elle ne renferme plus que de 1 à 5 millièmes de son poids d'acide sulfurique, nitrique, phosphorique, chlorhydrique, etc., pour ensuite le soumettre à une température de 50 à 80°, qui en détermine la transformation rapide, ou en l'abandonnant pendant quelques semaines à la température ordinaire, de manière à en déterminer lentement la transformation.

La présente note a pour objet de faire connaître un troisième mode de préparation consistant à soumettre pendant un temps qui, suivant les circonstances, pourra varier de quelques minutes à quelques heures, la matière cellulosique à l'action d'un courant de gaz acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, etc., hydratés. La transformation, dans ce cas, est plus parfaite encore si, au sortir des appareils, on abandonne pendant quelque temps la masse à elle-même, avant de la soumettre au lavage.

(1) *Comptes rendus*, t. 88, p. 1322 et t. 89, p. 170.

thylaniline et de chlorure de zinc, on obtient une belle matière colorante violette.

Voici les différentes transformations au moyen desquelles les auteurs ont caractérisé le corps en question comme tétrachlorure de tolane.

Dichlorures de tolane isomériques. En faisant bouillir une solution alcoolique de tétrachlorure de tolane avec du zinc en poudre, les auteurs ont obtenu deux dichlorures isomériques, $C^{14}H^{10}Cl^2$, déjà décrits par M. Zinine.

Pour les isoler, on filtre le liquide bouillant, on distille la majeure partie de l'alcool, et on précipite le résidu par l'eau. La masse cristalline obtenue est recristallisée dans l'alcool bouillant, qui permet de séparer les deux chlorures : l'un, moins soluble, se dépose par le refroidissement de la solution alcoolique, en tablettes rhomboïdales ou en cristaux analogues à ceux du salpêtre, fusibles à 143° . Son isomère s'obtient, par évaporation des eaux-mères, en longues aiguilles fusibles à 63° .

Si l'on prolonge l'ébullition avec le zinc et l'alcool, les dichlorures formés semblent subir une perte de chlore.

Tolane. Traité par l'amalgame de sodium en présence de l'alcool, le tétrachlorure de tolane se convertit en tolane, ainsi que l'a annoncé M. Zinine. Il convient de neutraliser de temps en temps l'alcali formé par de l'acide acétique. La réaction exige beaucoup de temps, et donne lieu à la formation simultanée d'un peu de stilbène et de dibenzyle. On purifie le produit obtenu par des distillations fractionnées répétées et l'on fait recristalliser.

Le tolane ainsi préparé a été converti en acide benzoïque par oxydation au moyen de l'acide chromique. Les auteurs en ont aussi obtenu le chlorure, fusible à 143° , par l'action du chlore sur une solution de tolane dans le chloroforme ; et le dibromure, fusible à $207-208^\circ$, en traitant par un excès de brome le carbure dissous dans le sulfure de carbone.

Stilbène. Il a été obtenu par réduction du tétrachlorure de tolane au moyen du zinc en poudre.

Benzile. Les auteurs ont préparé le benzile en chauffant le tétrachlorure de tolane à $230-250^\circ$ avec de l'acide acétique cristallisable, distillant ensuite ce dernier, et faisant recristalliser dans l'alcool le produit obtenu. Le benzile ainsi préparé constituait des cristaux jaune-clair, fusibles à $95-96^\circ$, et donnant avec l'alcool et la potasse la coloration violette caractéristique pour ce

Ce sont les deux dernières méthodes qui méritent surtout l'attention du praticien, au point de vue de la préparation des pyroxyles pulvérulents, car elles permettent, en modérant l'action des réactifs, d'obtenir des produits mixtes de friabilité différents, formés de cellulose non encore attaquée et d'hydrocellulose.

L'auteur a préparé à l'aide de coton en touffes et en tissu de tricot, préalablement purifié, des échantillons d'hydrocellulose de friabilité décroissante. Ces échantillons, concurremment avec un échantillon de coton non modifié, ont été nitrifiés simultanément par immersion dans le mélange acide réglementaire, et les pyroxyles obtenus ont été enfin analysés par la méthode que M. Schloesing a fait connaître pour le dosage de l'acide nitrique. Les résultats ont été les suivants :

Pyroxyles provenant de :	Acide nitrique pour cent.
Coton en touffes modifié par HCl gazeux (friabilité extrême).	49,80
Tricot de coton modifié par HCl gazeux (friabilité extrême)..	49,80
Coton en touffes modifié par l'acide nitrique à 2 % (bonne friabilité).....	49,93
Coton en touffes modifié par l'acide nitrique à 0,1 % (friabilité faible)	50,40
Coton en touffes ordinaire, non modifié.....	49,60

Des nombres ci-dessus il est permis de conclure que, placées dans les mêmes conditions, la cellulose et l'hydrocellulose (non pulvérisées) se nitrifient au même degré.

Il en a été de même pour les pyroxyles solubles dans l'éther alcoolisé et propres à la préparation des collodions.

En résumé, l'hydrocellulose placée dans les mêmes conditions que la cellulose se nitrifie au même degré que celle-ci ; comme elle, elle fournit des pyroxyles dont la composition se rapproche de celle de la cellulose hexanitrique, et, pour obtenir ces pyroxyles, il paraît préférable d'opérer sur l'hydrocellulose entière pour ensuite pulvériser sous l'eau le produit nitré.

Tant que ces pyroxyles d'hydrocellulose n'ont pas été pulvérisés, leur caractère reste celui des pyroxyles ordinaires ; réduits en poudre impalpable, ils offrent avec la dynamite une analogie frappante ; comme elle, ils fusent simplement au contact d'un corps enflammé, mais détonent sous le choc avec une violence extrême.

T. S.

Sur le dichlorhydrate de térébenthène ; par M. J. de MONTGOLFIER (1).

L'auteur avait fait voir (t. 82, p. 449) que les monochlorhydrates solide et liquide d'essence de térébenthine donnent, par l'action du sodium, une certaine proportion d'hydrures, de formule $C^{10}H^{18}$, correspondant par conséquent, comme saturation, aux monochlorhydrates primitifs.

Il a obtenu des résultats analogues avec le dichlorhydrate, car la réaction du sodium donne un mélange de carbures $C^{10}H^{16}$ et $C^{10}H^{20}$. La formation du terpilène dans cette réaction ayant déjà été constatée, il s'est borné à la recherche des carbures plus hydrogénés. Pour cela, le produit brut de la réaction a été traité successivement par l'acide sulfurique ordinaire pour polymériser les carbures $C^{10}H^{16}$, et par l'acide sulfurique fumant. Ce dernier traitement sépare un liquide qui bout à 170° (corr.) et présente la composition et les propriétés de l'hydrure de terpilène, carbure obtenu par M. Berthelot dans l'action de l'acide iodhydrique sur la térébenthine.

C'est un liquide mobile, à odeur fade et camphrée ; sa densité est de 0,8179 à 0° et de 0,8060 à $17^{\circ},5$. Son analyse a conduit à la formule $C^{10}H^{20}$.

T. S.

Sur les isoméries du bornéol ; par M. J. de MONTGOLFIER (2).

L'auteur a montré (t. 85, p. 17), qu'on obtient, dans l'hydrogénation du camphre droit, un mélange de deux bornéols, l'un droit, stable ; l'autre gauche, instable et susceptible de se transformer en droit. L'oxydation de ce bornéol gauche instable, par l'acide nitrique ou l'acide chromique, ne donne pas naissance à un camphre gauche correspondant, mais bien au camphre droit primitif. Il n'existerait donc pas de camphre instable.

Pour vérifier si l'on obtiendrait de même un bornéol droit instable en partant du camphre gauche, l'auteur a successivement transformé le camphol de garance en camphre, puis en camphol, et enfin en un camphre qui s'est trouvé identique à celui dont il

(1) *Comptes rendus*, t. 89, p. 102.

(2) *Comptes rendus*, t. 89, p. 101.

était parti. L'analogie entre les deux séries de transformations rend très probable l'existence des deux bornéols isomériques annoncée par l'auteur.

T. S.

Sur un nouveau mode de formation du tétrachlorure de tolane;
par **MM. C. LIEBERMANN** et **J. HOMER** (1).

En préparant le trichlorure de benzényle par l'action du chlore sur le toluène bouillant, les auteurs ont observé la formation d'une masse cristalline qui, isolée et recristallisée dans le toluène bouillant, se présente sous la forme de cristaux blancs, brillants, bien constitués, et donnant à l'analyse des nombres concordant avec la formule $C^{14}H^{10}Cl^4$. L'étude approfondie du corps ainsi obtenu a montré son identité avec le tétrachlorure de tolane, préparé en premier lieu par M. Zinine, en traitant le chlorobenzile ($C^6H^5-CO-CCl^3-C^6H^5$) par le perchlorure de phosphore.

Le tétrachlorure de tolane étant d'ailleurs assez peu connu, les auteurs en font la description détaillée. Ce corps cristallise sous la forme de pyramides rhombiques, transparentes, de peu de dureté, et devenant opaques lorsqu'on les chauffe à 100° (pour leurs caractères cristallographiques, consulter le mémoire original). Le tétrachlorure de tolane est fusible à 163° ; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillants et cristallise le mieux par refroidissement des solutions faites dans la benzine où le toluène en l'ébullition.

Il possède une stabilité remarquable vis-à-vis des acides azotique et chromique; ce dernier, en solution acétique bouillante, ne semble pas le décomposer en acide benzoïque; il résiste de même à l'oxyde d'argent et à la potasse. L'eau, l'alcool et l'acide acétique cristallisable l'attaquent énergiquement au delà de 200° ; l'acide sulfurique concentré le décompose vers $160-170^\circ$. La solution benzénique du tétrachlorure de tolane, soumise à l'ébullition avec du sodium, reste inaltérée; les atomes de chlore qu'il renferme possèdent donc des liaisons très énergiques. Toutefois l'hydrogène naissant, développé au moyen du sodium, l'attaque avec facilité, et le zinc en poudre décompose rapidement sa solution alcoolique bouillante, ainsi que l'a déjà observé M. Zinine.

En chauffant un mélange de tétrachlorure de tolane, de dimé-

(1) *Deutsche Chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 1871.

thylaniline et de chlorure de zinc, on obtient une belle matière colorante violette.

Voici les différentes transformations au moyen desquelles les auteurs ont caractérisé le corps en question comme tétrachlorure de tolane.

Dichlorures de tolane isomériques. En faisant bouillir une solution alcoolique de tétrachlorure de tolane avec du zinc en poudre, les auteurs ont obtenu deux dichlorures isomériques, $C^{14}H^{10}Cl^2$, déjà décrits par M. Zinine.

Pour les isoler, on filtre le liquide bouillant, on distille la majeure partie de l'alcool, et on précipite le résidu par l'eau. La masse cristalline obtenue est recristallisée dans l'alcool bouillant, qui permet de séparer les deux chlorures : l'un, moins soluble, se dépose par le refroidissement de la solution alcoolique, en tablettes rhomboïdales ou en cristaux analogues à ceux du salpêtre, fusibles à 143° . Son isomère s'obtient, par évaporation des eaux-mères, en longues aiguilles fusibles à 63° .

Si l'on prolonge l'ébullition avec le zinc et l'alcool, les dichlorures formés semblent subir une perte de chlore.

Tolane. Traité par l'amalgame de sodium en présence de l'alcool, le tétrachlorure de tolane se convertit en tolane, ainsi que l'a annoncé M. Zinine. Il convient de neutraliser de temps en temps l'alcali formé par de l'acide acétique. La réaction exige beaucoup de temps, et donne lieu à la formation simultanée d'un peu de stilbène et de dibenzyle. On purifie le produit obtenu par des distillations fractionnées répétées et l'on fait recristalliser.

Le tolane ainsi préparé a été converti en acide benzoïque par oxydation au moyen de l'acide chromique. Les auteurs en ont aussi obtenu le chlorure, fusible à 143° , par l'action du chlore sur une solution de tolane dans le chloroforme; et le dibromure, fusible à $207-208^\circ$, en traitant par un excès de brome le carbure dissous dans le sulfure de carbone.

Stilbène. Il a été obtenu par réduction du tétrachlorure de tolane au moyen du zinc en poudre.

Benzile. Les auteurs ont préparé le benzile en chauffant le tétrachlorure de tolane à $230-250^\circ$ avec de l'acide acétique cristallisable, distillant ensuite ce dernier, et faisant recristalliser dans l'alcool le produit obtenu. Le benzile ainsi préparé constituait des cristaux jaune-clair, fusibles à $95-96^\circ$, et donnant avec l'alcool et la potasse la coloration violette caractéristique pour ce

corps. On convertit plus simplement le tétrachlorure de tolane en benzile, en le chauffant à 165° avec de l'acide sulfurique concentré; la réaction, très énergique, donne lieu à un dégagement considérable d'acide chlorhydrique, et peut être représentée par l'équation :



Une oxydation partielle donne en même temps naissance à une petite quantité d'acide benzoïque. En versant la solution sulfurique dans l'eau, on précipite le benzile; le précipité bien lavé est traité par une solution étendue et chaude de carbonate de sodium, afin d'éliminer la petite quantité d'acide benzoïque entraîné; après lavage et dessiccation, on distille et on fait recristalliser dans l'éther qui, par évaporation, laisse déposer le benzile en gros cristaux à six pans, fusibles à 96-97°.

Il reste à déterminer les conditions dans lesquelles le chlore transforme le toluène en tétrachlorure de tolane. Les auteurs espèrent pouvoir résoudre prochainement cette question, quoiqu'ils n'aient encore obtenu, de la manière indiquée, que de très petites quantités de tétrachlorure de tolane. H. D.

Sur les produits de la distillation de la gomme-ammoniaque avec la poudre de zinc; par M. G.-L. CIAMICIAN (1).

A la résine, séparée de la gomme au moyen de l'alcool, et maintenue en fusion, on ajoute 10 fois son poids de poudre de zinc; la masse devient friable et on la distille dans un courant d'hydrogène. En partant de 1 kilogramme de résine, débarrassée de la gomme, on obtient environ 450^{cc} d'une huile brune, douée d'une odeur aromatique et éthérée, qui, comme le montrent les recherches de l'auteur, est un mélange d'hydrocarbures et d'un corps oxygéné, vivement attaqué par le sodium.

Ce mélange, soumis à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, puis à la distillation fractionnée, se scinde en trois portions, dont la moyenne, bouillant à 180-200°, contient presque tout le corps oxygéné, qui va être immédiatement décrit. Après plusieurs fractionnements, on obtient un liquide bouillant à 190-192°, dont la formule est $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{O}$.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 42, p. 1658-1664.

C'est un corps légèrement coloré en jaune, d'une odeur douce, aromatique et éthérée, plus léger que l'eau; il ne se solidifie pas dans un mélange de neige et de chlorure de calcium. Il est très peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther; il n'est pas attaqué par la potasse aqueuse ou alcoolique, même à l'ébullition, et ne se combine ni à l'ammoniaque ni au sulfite acide de potassium.

Ce corps est vivement attaqué par le sodium, avec un abondant dégagement de gaz; le tout se prend en une masse de cristaux, très solubles dans l'eau, décomposables facilement par les acides étendus, en résine et en une huile qui semble être un corps phénolique.

L'auteur, ayant réussi à attaquer cette huile par la potasse caustique, a essayé cette attaque sur le corps primitif, qui a été chauffé avec 3 ou 4 fois son poids de potasse caustique. L'action ne commence que lorsque toute la potasse est en fusion; la masse devient rouge brunâtre en dégageant des vapeurs à odeur aromatique, puis elle devient jaune et transparente. On l'épuise alors par l'éther, et on obtient de l'acide salicylique. Si l'on arrête l'opération avant le dégagement de vapeurs à odeur aromatique, on obtient, en neutralisant et épuisant par l'éther, un corps phénolique identique au produit de l'action du sodium sur le corps $C^9H^{12}O$.

Le corps $C^9H^{12}O$, oxydé par le dichromate potassique et l'acide sulfurique, donne de l'acide acétique, de l'acide carbonique et de l'eau. Avec l'acide azotique, on obtient des produits nitrés, jaunes et gommeux. Chauffé en tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide iodhydrique, le corps $C^9H^{12}O$ fournit du chlorure ou de l'iodure de méthyle et une masse résineuse très colorée.

Ces faits ont conduit l'auteur à supposer qu'il avait affaire à l'éther d'un phénol qu'il s'agissait d'isoler et d'étudier.

L'auteur a remarqué que pour avoir le phénol en question on peut procéder de la manière suivante. Au lieu de partir du corps $C^9H^{12}O$ isolé et rectifié, on se sert du mélange de ce corps avec les hydrocarbures; lorsqu'on traite ce mélange en tubes scellés, à 200-250°, par une solution alcoolique concentrée de potasse, l'éther phénolique est décomposé et les hydrocarbures restent inaltérés. On chauffe donc le mélange pendant 12 heures à 200-250° avec 5 ou 6 fois son poids d'alcool et 20 fois son poids de potasse

caustique. On peut étendre d'eau le contenu des tubes, qui se sépare alors en deux couches : la couche supérieure contient le mélange des hydrocarbures, mais il en reste une certaine quantité en solution dans la liqueur alcaline. Il vaut donc mieux distiller le tout dans un courant de vapeur d'eau : le phénol combiné à la potasse reste dans la cornue. Cette combinaison est neutralisée par l'acide sulfurique, qui en sépare une huile à odeur phénolique ; on épuise cette huile par l'éther, et on obtient un liquide brun, consistant, qui laisse déposer au bout d'un certain temps quelques aiguilles longues et fines ; ce liquide, purifié par distillation dans un courant d'hydrogène, bout à 220° . C'est une huile presque incolore, épaisse, douée d'une odeur phénolique et d'une saveur aromatique brûlante, qui ne se solidifie pas dans un mélange de neige et de chlorure de calcium ; elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther ; sa solution aqueuse ne donne, avec le chlorure ferrique, aucune réaction nette. Les analyses et la densité de vapeur conduisent à la formule $C^8H^{10}O$.

Pour fixer la constitution de ce phénol, on l'a fondu avec la potasse caustique. On obtient ainsi de l'acide salicylique caractérisé par son point de fusion, situé à 155° , sa forme cristalline et ses autres propriétés.

Le phénol obtenu semble donc être un ortho-éthylphénol, et son éther, bouillant à $180-200^{\circ}$, un éther méthylique. Jusqu'à présent, un éthylphénol a été obtenu par MM. Fittig et Kiesow et par MM. Beilstein et Kuhlberg, au moyen de l'acide éthylbenzine-sulfoné ; c'est un corps solide, fusible à $47-48^{\circ}$, bouillant à 211° , probablement la combinaison para. M. Hlasiwetz a obtenu un éthylphénol, le phlorol, au moyen de l'acide phlorétique, et M. O. Sigel, un autre éthylphénol, tiré de l'*arnica montana* ; le premier bout à 220° ; le deuxième, à $224-225^{\circ}$. Cela ferait donc en tout quatre éthylphénols ; il faut donc qu'il y en ait au moins deux identiques, c'est ce que des recherches ultérieures prouveront.

Les deux fractions qu'on a séparées de l'éther phénolique, au moyen de la potasse alcoolique, sont débarrassées de l'alcool par la distillation et chauffées avec du sodium au réfrigérant ascendant. La portion inférieure est partagée en deux fractions, l'une bouillant à $136-138^{\circ}$ et l'autre à 160° . La première a pour formule C^8H^{10} , et la seconde C^8H^{12} .

Le corps C^8H^{10} donne par oxydation un mélange d'acide phtalique et d'acide téréphtalique; la portion 136-138° est donc un mélange de *méta* et de *para-xylène*.

Le corps C^9H^{12} donne par oxydation de l'acide isophtalique : c'est donc du *méta-éthyltoluène*.

Il y a, en outre, une portion supérieure, un liquide incolore bouillant à 235°, doué d'une odeur aromatique agréable, ne se solidifiant pas dans un mélange réfrigérant et ne donnant pas de combinaison cristallisée avec l'acide picrique. Oxydé par le dichromate potassique et l'acide sulfurique, ce corps donne des produits résineux et gommeux et un peu d'acides benzoïque, acétique et peut-être propionique. Sa formule est $C^{13}H^{20}$.

C'est probablement un hydrocarbure élevé de la série de la benzène. On ne lui connaît d'analogue qu'un hydrocarbure préparé par MM. Bigot et Fittig, l'amylxylène synthétique, bouillant à 232-233°.

En résumé, les produits de réduction de la gomme-ammoniaque sont très différents de ceux que donnent les résines térébéniques, produits qui sont en général des hydrocarbures de la série de la naphthalène.

A. FB.

Densités de vapeur de quelques substances organiques bouillant à température élevée; par M. L. TROOST (1).

Les nombres obtenus dans la détermination des densités de vapeur ne peuvent servir à fixer le poids moléculaire qu'autant que la vapeur sur laquelle on a opéré était dans un état comparable à celui d'un gaz parfait.

Pour les substances organiques à poids moléculaire élevé et bouillant au-dessus de 200°, on ne peut pas, en général, opérer à des températures suffisamment différentes et très supérieures à leur point d'ébullition sous la pression atmosphérique, car la plupart de ces substances subiraient une décomposition plus ou moins rapide.

Pour contrôler les nombres obtenus à une température donnée et sous la pression atmosphérique, il faut avoir recours à des déterminations faites à la même température, mais sous des pressions très différentes. On sait qu'une diminution de pression

(1) *Comptes rendus*, t. 80. p. 351.

détermine en général un abaissement de la température d'ébullition, de sorte qu'en opérant à basse pression, on opère en réalité à une température très supérieure au point d'ébullition. Si l'on obtient sensiblement le même nombre sous des pressions très différentes, on en pourra conclure que la vapeur est comparable aux gaz parfaits et que le nombre obtenu représente bien la densité de vapeur.

L'appareil dont l'auteur s'est servi est celui de M. Dumas ; le col du ballon communique avec une grande enceinte, où la pression est maintenue constante et aussi faible que l'on veut. Dans les expériences de l'auteur, ces pressions réduites ont varié de 61^{mm},8 à 240^{mm}.

	Température de vaporisation.	Densité de vapeur observée.	Densité de vapeur calculée.
Anhydride phthalique. Point d'ébull. du mercure		5,23-5,28	5,13
Résorcine.....	—	3,81-3,89	3,81
Benzoate d'éthyle...	261°	5,55-5,51	5,20
— d'amyle...	280°	6,69-6,73	6,65

T. S.

Sur quelques dérivés de la résorcine et de l'orcine :

par MM. V. MERZ et G. ZETTER (1).

D'après MM. Diehl et Merz (t. 33, p. 232), l'amidodiimido-résorcine donne par l'action de HCl un corps présentant la composition de la trioxyquinone. Le point de départ pour ce produit est la trinitrorésorcine ou acide styphnique. Les auteurs ont cherché un procédé pour obtenir ce dernier en grande quantité. Ils y parviennent en partant soit de la diacétylrésorcine, soit de l'acide disulfonique de la résorcine. La nitration de la première fournit 70% du rendement théorique en trinitrorésorcine ; le second, 90 à 95 %.

1° On verse peu à peu la diacétylrésorcine dans l'acide nitrique fumant, en remuant bien et refroidissant avec soin. Il se forme d'abord une solution rouge, puis celle-ci laisse déposer un précipité grenu, jaune clair. L'addition de diacétylrésorcine terminée, on abandonne la masse pendant quelques heures, puis on la chauffe au bain-marie ; s'il se produisait un dégagement de gaz,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2035 à 2049.

il faudrait de nouveau refroidir pour chauffer un peu plus tard. Le produit refroidi est ensuite versé dans 5 à 6 fois son poids d'acide sulfurique froid; on chauffe de nouveau au bain-marie en veillant à ce qu'il n'y ait pas de dégagement gazeux et après une ou deux heures on laisse refroidir et l'on verse le tout dans de l'eau. Il se sépare ainsi une substance cristalline grenue, jaune, évidemment la diacétyltrinitrorésorcine. Ce produit se dissout intégralement dans la soude et la solution fournit l'acide styphnique libre lorsqu'on la précipite par HCl. Pour le purifier on le redissout à une douce chaleur dans l'acide azotique et on le précipite par l'eau.

2° On introduit la résorcine en poudre fine, par petites portions, dans 5 à 6 parties d'acide sulfurique chauffé à 40° (température qui s'établit du reste par la réaction elle-même), en ayant soin d'attendre pour chaque nouvelle addition une dissolution complète de la précédente.

Quand toute la résorcine est ajoutée, on chauffe au bain-marie ce qui détermine la formation de l'acide disulfoné, qui produit une épaisse bouillie cristalline composée de petites aiguilles groupées concentriquement. On recueille les cristaux sur un entonnoir, on les lave avec de l'acide sulfurique concentré, puis on les soumet à plusieurs cristallisations dans l'eau. La nature de l'acide a été établie par l'analyse du sel de calcium.

Pour obtenir le dérivé trinitré, on ajoute peu à peu au mélange sulfurique de la préparation de l'acide disulfonique, refroidi par un courant d'eau froide, de l'acide azotique étendu du dixième de son poids d'eau; plus tard, on ajoute de l'acide concentré, puis de l'acide fumant et la température ne doit jamais dépasser 10 à 12°. Le produit de la réaction est une bouillie de cristaux jaunes, grenus. Après 12 ou 24 heures, on verse cette bouillie dans deux fois son volume d'eau froide, on recueille les cristaux, on les lave à l'eau et on les sèche au bain-marie. Ces cristaux sont la trinitrorésorcine pure, fusible à 174°,5.

La *trinitrorcine* s'obtient par le même procédé, mais le dérivé disulfonique est plus difficile à obtenir et il faut chauffer la solution sulfurique de l'orcine à 150°; pour la nitration, on procède de la même manière. La trinitrorcine cristallise dans l'eau bouillante, additionnée de HCl (qui augmente sa solubilité) en longues aiguilles jaunâtres, fusibles à 163°,5 (162° d'après Stenhouse). Rendement, 60 % de la théorie.

Pour obtenir la triamidorésorcine, puis l'amidodiimidorésorcine à l'aide de la trinitrorésorcine, les auteurs ont suivi la marche indiquée par M. Schreder (t. 10, p. 318), en modifiant seulement le procédé dans quelques détails.

TRIOXYQUINONE. — On chauffe vers 150° , en tubes scellés, le chlorhydrate d'amidodiimidorésorcine avec de l'acide chlorhydrique à 8 ou 10 %. La solution, primitivement rouge, devient jaune clair et se remplit d'une substance brune en partie cristalline; elle renferme beaucoup de sel ammoniac.

Le produit solide est chauffé pendant quelques heures avec de l'alcool et la solution alcoolique filtrée, d'un rouge vineux, est en partie distillée, puis précipitée par l'eau chaude. Il se sépare ainsi de petites lamelles ou grains cristallins foncés, mélangés d'une poudre amorphe presque noire qui, quelquefois est le seul produit, mais qui, comme les cristaux, offre la composition de la trioxyquinone $C^6H(OH)^3O^3$. Le rendement est presque théorique si l'on observe la concentration indiquée pour l'acide et la température.

La trioxyquinone est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'éther, la benzine, la ligroïne; l'alcool bouillant et l'acide acétique ne la dissolvent qu'en petite quantité, avec une couleur rouge-brun. La solution alcoolique teint la soie en blond foncé; la nuance est belle et très solide. Les alcalis et les carbonates alcalins dissolvent la trioxyquinone avec une couleur brune, violacée; la solution s'altère à l'air.

Chauffée, la trioxyquinone charbonne sans se volatiliser. Tout porte à croire que ce produit est en réalité un polymère de la trioxyquinone.

Sa solution ammoniacale, privée de l'excès d'ammoniaque, donne des précipités avec les solutions métalliques.

Le *sel de baryum* $(C^6HO^2.O^3)^2Ba^3$ est un précipité floconneux, bleu-noir un peu soluble dans l'eau bouillante. Le *sel de plomb* ressemble au précédent. Le *sel d'argent* $C^6HO^2.O^3Ag^3$ se précipite en flocons brun-noir, tout à fait insolubles.

Triacétyle-trioxyquinone $C^6HO^2(O.C^2H^3O)^3$. — Se forme par l'action du chlorure d'acétyle et cristallise dans l'acide acétique chaud en lamelles confuses, peu solubles dans l'alcool et dans la benzine.

La *tribenzoyle-trioxyquinone* $C^6HO^2(O.C^7H^5O)^3$ se précipite en flocons bruns lorsqu'on ajoute de l'alcool au produit de l'action

du chlorure de benzoyle en excès sur la trioxyquinone. Elle n'a pas été obtenue cristallisée.

Bromotrioxiquinone $C^6BrO^2(OH)^3$. On ajoute le brome, dont il faut éviter un excès, à la trioxiquinone délayée dans l'acide acétique et l'on concentre la solution. Le dérivé bromé, brun, se sépare sous forme pulvérulente ou grenue. Elle est peu soluble dans l'alcool et incristallisable. Les alcalis la dissolvent avec une couleur brune et les acides la précipitent de nouveau en flocons. Elle forme une combinaison plombique $(C^6BrO^2.O^3)^2Pb^3$ brune, insoluble dans l'eau. Il en est de même de la combinaison argentique $C^6BrO^2.O^3Ag^3$.

On n'a pas réussi à substituer un groupe OH au brome dans la bromotrioxiquinone.

TRIOXYTOLUQUINONE $C^6(CH^3)O^2(OH)^3$. — On l'obtient en traitant l'amidodiimidoroïne par l'acide chlorhydrique étendu à 140-150°. Le produit insoluble qui se sépare est converti en dérivé acétylé, qu'on saponifie de nouveau par la soude. Elle ressemble à la trioxiquinone, dont elle offre les caractères généraux. Elle est soluble dans l'alcool bouillant, avec une couleur rouge-cerise foncé; très peu soluble dans l'alcool froid et dans la benzine éthérée. La combinaison argentique $C^6(CH^3)O^2.O^3Ag^3$ est un précipité presque noir.

Triacétyle-trioxytoluquinone $C^7H^3O^2(O.C^2H^3O)^3$. — On traite la trioxytoluquinone par le chlorure d'acétyle, on évapore à sec, reprend par l'alcool et ajoute de l'eau chaude à la solution alcoolique; le dérivé triacétylé se dépose par le refroidissement sous la forme d'une poudre jaune foncé, à éclat métallique et d'apparence cristalline. Elle ressemble à la triacétyle-trioxyquinone, mais est beaucoup plus soluble dans l'alcool.

La triamidorésorcine n'est attaquée que partiellement par HCl à 160°. Le produit formé est assez instable. Celui qui donne la triamidoroïne paraît plus stable. Cette réaction fait prévoir la formation de phénols pentatomiques.

La solution de la triamidorésorcine dans la soude en excès se colore en bleu à l'air et laisse déposer peu à peu de petites aiguilles bronzées; celles-ci ne renferment que des traces d'azote. Elles sont solubles dans l'eau avec une couleur vert-bleu; la solution précipite les sels métalliques.

Autres dérivés de l'acide styphnique. — L'acide nitrique fumant froid est sans action sur l'acide styphnique, même en présence de

P_2O_5 . A 40° , cet acide est décomposé avec dégagement de CO_2 . L'acide styphnique est dissous à chaud dans l'acide sulfurique fumant ; il se forme sans doute un dérivé sulfoné, car la solution n'est pas précipitée par l'eau.

Le brome attaque l'acide styphnique en produisant de la bromopictine. Lorsqu'on fait passer de l'air et de la vapeur de brome dans la solution du styphnate acide de sodium, il se sépare une substance solide et une huile. Cette dernière (bromopictine) est soluble dans l'alcool faible, qui laisse le produit solide. Celui-ci cristallise dans le chloroforme en grands cristaux incolores qui présentent la composition du nitrodibrométhylène $C^2H^2Br^2(AzO^2)$ ou du nitrodibrométhane $C^2H^2Br^2(AzO^2)$. Ce qui montre que c'est bien un de ces composés qui s'est produit, c'est sa transformation en éthylamine lorsqu'on le réduit par l'étain et HCl. Les analyses et d'autres considérations portent à admettre que l'on a affaire au nitrodibrométhylène.

Le nitrodibrométhylène obtenu dans ces conditions, cristallise en grands prismes à six faces, orthorhombiques. Il fond à 112° et se décompose à 120° . Il est insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone ; on ne peut le faire recristalliser de sa solution alcoolique. Quoique incolore, il colore l'épiderme en rouge cinabre et teint de même la cire, mais seulement au contact de l'air. Il fournit des combinaisons métalliques, mais celles-ci sont très instables. ED. W.

Sur l'éther éthylénique du pyrogallol ; par M. G. MAGATTI (1).

Pour préparer cet éther, on fait digérer à 100° pendant 15 ou 20 heures 2 molécules de pyrogallol avec 3 molécules de bromure d'éthylène et 6 molécules de potasse en solution alcoolique. Après avoir ensuite distillé l'alcool, on sature le produit brut par l'acide chlorhydrique et on le traite par l'eau chaude. Il se sépare ainsi une huile colorée qu'on enlève par l'éther et qu'on distille ensuite. Le produit distillé est repris par l'éther et la solution étherée est agitée avec de la soude. La couche étherée abandonne par l'évaporation une substance jaunâtre tandis que la

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1860.

couche alcaline, saturée par un acide, fournit une huile qui constitue le *pyrogallate mono-éthylénique* $C^8H^8O^3 = C^6H^3 \begin{smallmatrix} \nearrow O^2C^2H^4 \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$.

La densité de vapeur montre que c'est bien cette formule, et non le double, qui convient à cet éther.

Cet éther distille, après rectification, à 267°; c'est une huile épaisse, incolore, très réfringente, douée d'une saveur amère et d'une odeur très forte de goudron de hêtre. Il se comporte comme un phénol. Il est soluble dans les alcalis. Traité par le chlorure de benzoyle, il donne le *dérivé benzoylé* $C^8H^7(C^7H^5O)O^3$ qui cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches, fusibles à 100°.

Lorsqu'on ajoute du brome au pyrogallol éthylénique, dissous dans le sulfure de carbone, on obtient, après l'évaporation de ce dernier, une huile rouge qui se concrète en une masse cristalline lorsqu'on la traite par l'acide acétique. Le produit solide cristallise dans l'acide acétique en belles tables transparentes qui fondent à 67°. Ce produit n'a pas été étudié.

Le corps solide, insoluble dans les alcalis, qui accompagne le pyrogallol mono-éthylénique est bromé. Il est soluble dans l'éther et dans l'alcool; ce dernier l'abandonne en cristaux confus, fusibles à 88°. Sa composition répond sensiblement à la formule $C^{10}H^{11}O^3Br$.

Le pyrogallol éthylénique est facilement oxydé par le chlorure ferrique ou le bichromate de potassium; mais les produits de cette oxydation n'ont pas encore pu être étudiés.

L'auteur poursuit en outre l'étude du produit d'oxydation du diphénol $C^{12}H^8(OH)^2$ fusible à 270°; ce produit doit constituer le cédrinet le plus simple $C^{12}H^8O^2$.

ED. W.

Sur le pittacal et sur l'acide eupittonique; par M. A.-W. HOFMANN (1).

Les faits consignés dans cette note complètent la publication antérieure sur le même sujet (t. 34, p. 287).

Composition de l'acide eupittonique. — L'auteur a émis l'opinion que la génération de l'acide eupittonique est analogue à celle de la pararosanine et qu'elle repose sur l'oxydation d'un mélange des éthers diméthyliques du pyrogallol (2 moléc.) et du

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2216.

méthylpyrogallol (1 moléc.). De nouvelles analyses confirment la formule $C^{25}H^{26}O^9$, qui exprime cette relation ; il en est de même de l'analyse des sels de sodium $C^{25}H^{24}Na^2O^9$ et de baryum $C^{25}H^{24}BaO^9$.

Dérivé acétylé $C^{25}H^{24}(C^2H^3O)^2O^9$. — On l'obtient en traitant l'eupittonate de sodium par l'anhydride acétique ; la réaction a déjà lieu à froid en présence de l'alcool. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, qui fondent à 265° en émettant des vapeurs violettes. La facilité avec laquelle ce dérivé se dédouble, sous l'influence soit des alcalis, soit des acides, pouvait faire croire à l'existence d'un produit d'addition $C^{26}H^{32}O^{12}$; mais l'analyse établit nettement la formule $C^{26}H^{30}O^{11}$, que vient, en outre, démontrer le dédoublement quantitatif. Traité par l'ammoniaque, le dérivé acétylé régénère 84,89 % d'acide eupittonique ; la théorie indique 84,83 pour le dérivé de substitution et seulement 82,16 pour le dérivé d'addition.

Le dérivé acétylé cristallisé est souvent accompagné d'un produit amorphe jaune, incristallisable, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique ; insoluble dans l'eau. Ce produit, qui n'est pas susceptible de dédoublement, est soluble dans les alcalis et précipitable par les acides. L'acide sulfurique concentré le dissout avec une couleur bleue ; l'eau le précipite inaltéré de cette solution.

Dérivé benzoylé $C^{25}H^{24}(C^7H^5O)^2O^9$. — Il se produit lorsqu'on fond l'acide eupittonique avec l'anhydride benzoïque. On reprend la masse par l'alcool, qui laisse la combinaison sous la forme d'une poudre jaune, soluble dans le chloroforme. La solution chloroformique, additionnée d'alcool, l'abandonne en petites aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 232° . Les alcalis et les acides dédoublent facilement ce dérivé.

On obtient une autre combinaison, sous la forme d'une poudre cristalline incolore, lorsqu'on traite l'acide eupittonique par le chlorure de benzyle ; cette nouvelle combinaison se dissout dans SO^2H^2 avec une couleur bleue. Peut-être correspond-elle au produit amorphe qui accompagne le dérivé acétylé.

Eupittonate de méthyle $C^{25}H^{24}(CH^3)^2O^9$. — On l'obtient facilement en chauffant à 100° l'eupittonate de sodium avec l'iodure de méthyle en excès. Il cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles jaunes, fusibles à 242° . Sa solution alcoolique est amère.

Eupittonate d'éthyle. — Il ressemble à l'éther méthylique, mais fond déjà à $201-202^\circ$.

Action des halogènes. — L'eau de chlore attaque l'acide eupittonique, mais on n'a pu isoler un produit défini. Lorsqu'on ajoute une solution alcoolique de brome à une solution acétique d'acide eupittonique, il se forme un précipité cristallin, qui est évidemment un produit d'addition : celui-ci se dédouble déjà à froid.

Iodure d'acide eupittonique $C^{25}H^{26}O^9.I^4$. — Ce produit d'addition s'obtient comme le produit bromé et se dépose en beaux prismes bruns, brillants. La chaleur le charbonne et en chasse l'iode. Les acides et les alcalis le dédoublent. Si l'on ajoute de l'acide sulfureux à sa solution alcoolique, l'acide eupittonique est régénéré et peut être isolé par l'évaporation lente ; mais si l'on chauffe la solution, la combinaison iodurée se reproduit instantanément.

Action de l'eau sur l'acide eupittonique. — L'acide eupittonique fournit de l'acide pyrogallique lorsqu'on le traite par HCl. L'eau, à 260-270°, le décompose presque complètement : à côté des produits huileux, il se forme de fines aiguilles, solubles dans les alcalis et difficiles, par suite, à séparer de l'acide eupittonique inaltéré. Le produit huileux est l'éther diméthylrique du pyrogallol. Cet éther paraît être exempt de l'éther du méthylpyrogallol, car il ne régénère pas l'acide eupittonique par l'oxydation.

Triamine de l'acide eupittonique. — Dans l'idée que l'on pourrait phényler cette triamine, précédemment décrite, comme cela a lieu pour la rosaniline, l'auteur l'a dissoute dans l'aniline bouillante, puis a additionné la solution d'alcool : la triamine s'est de nouveau séparée, sans modification, en aiguilles blanches, pour lesquelles l'analyse a conduit à la formule $C^{25}H^{34}Az^3O^7$.

Lorsqu'on chauffe cette triamine à 250° avec de l'eau, elle est de nouveau convertie en acide eupittonique ; il se produit en même temps du pyrogallate diméthylrique, ainsi qu'un autre corps cristallisable, qui n'a pas été étudié, et qui est peut-être un produit intermédiaire entre l'acide eupittonique et sa triamine.

ED. W.

Sur l'acide orthobromobenzoïque, par M. MALIAKAS RHALIS (1).

L'auteur a préparé cet acide, encore peu étudié, en faisant bouillir pendant plusieurs heures l'orthobromotoluène avec le

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 198, p. 99.

double de son poids de permanganate, en solution aqueuse. L'acide orthobromobenzoïque, mis en liberté par l'addition de HCl à la solution filtrée, cristallise en aiguilles incolores et soyeuses, fusibles à 150° (M. Zincke a indiqué 147-148°). Il est peu soluble dans l'eau, mais plus pourtant que ses isomères; il se dissout très facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Il n'est que très peu volatil avec la vapeur d'eau.

Le *sel de potassium* $C^7H^4BrO^2K + 2H^2O$ cristallise dans l'alcool aqueux en grandes tables clinorhombiques transparentes, qui ne s'effleurissent pas à l'air et qui fondent à 245°, après avoir perdu leur eau à 180°. Le *sel de sodium* cristallise dans l'alcool en lamelles anhydres, brillantes. Le *sel de baryum* $(C^7H^4BrO^2)^2Ba$ cristallise avec 2 molécules d'alcool de cristallisation, en petites aiguilles concentriques, efflorescentes. Il est très soluble dans l'eau et cristallise mal dans ce dissolvant. L'acide carbonique enlève à ce sel, dissous dans l'alcool, la moitié de son baryum. Le *sel de calcium* cristallise dans l'eau ou dans l'alcool avec $3H^2O$; il est moins soluble que le précédent. Le *sel de zinc* est amorphe. Le *sel de cuivre* forme des lamelles vertes, peu solubles, qui fondent à 257°, en se décomposant. Il renferme H^2O . L'alcool bouillant le décompose en produisant un sel basique



Le *sel de plomb* est un précipité floconneux, qui renferme 1 molécule C^7H^4O , lorsqu'il se forme au sein de l'alcool. Le *sel d'argent* est caillebotté.

L'*éther méthylique* est liquide et bout à 246-247°. L'*éther éthylique* distille à 254-255°.

Acide métanitroorthobromobenzoïque. — Cet acide se forme, exempt d'isomères, par la nitration de l'acide orthobromobenzoïque. Il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles déliées, jaunâtres, fusibles à 179-180°, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Le *sel de baryum* $[C^7H^3Br(AzO^2)O^2]^2Ba + 5\frac{1}{2}H^2O$ cristallise dans l'eau chaude en faisceaux d'aiguilles jaunâtres; dans l'alcool, en aiguilles concentriques ou en petits prismes. Le *sel d'argent* est un précipité caillebotté, très impressionnable à la lumière. L'*éther* $C^7H^3Br(AzO^2)O^2.C^2H^5$, cristallise dans l'alcool en fines aiguilles blanches, fusibles à 65-66°.

L'ammoniaque aqueuse transforme cet acide nitré, à 150° en

acide nitramidobenzoïque, fusible à 270°, et identique avec l'acide orthoamidométanitrobenzoïque de Hubner, qui présente les positions

1	2	3 ou 5
COOH	Br	AzO ²

L'ammoniaque alcoolique donne naissance en même temps à la paranitraniline, ce qui montre que les groupes nitré et amidé occupent, par rapport l'un à l'autre, la position *para*. Ce groupe AzO² dans l'acide nitramidobenzoïque (ou nitrobromobenzoïque correspondant), y occupe donc la position 5, par rapport à (COOH)₁ et à (AzH²)³ ou (Br)₂. ED. W.

Sur les acides nitro-benzoïques de Fittica ;
par M. C. BODEWIG (1).

L'auteur a mesuré les cristaux des différents acides nitrobenzoïques décrits par M. Fittica (*Bull.*, t. 32, p. 244). Il a préparé l'acide fondant à 127°, l'acide fondant à 136°, celui fondant à 142°, qui est jaune citron, et l'acide métanitrobenzoïque ordinaire fondant également à 142°.

En faisant cristalliser dans l'acétone le premier de ces acides, l'auteur a obtenu des cristaux fondant à 141° (non corrigé). Ces cristaux constituent une modification α instable de l'acide métanitrobenzoïque. Ils appartiennent au système clinorhombique; le rapport des axes est :

$$a : b : c = 0,8348 : 1 : 1,5043.$$

L'angle des axes $\beta = 83^{\circ}29'$.

L'acide métanitrobenzoïque, que l'auteur a fait cristalliser, soit dans un mélange d'éther et d'alcool, soit dans l'acétone, a fourni :

1° Une modification β instable, cristallisant dans le système clinorhombique; les axes présentaient le rapport suivant :

$$a : b : c = 0,76456 : 1 : 0,35006.$$

L'angle des axes $\beta = 86^{\circ}24'$;

2° Une modification γ stable, cristallisant aussi dans le système clinorhombique :

$$a : b : c = 0,96556 : 1 : 1,2327$$

$$\beta = 88^{\circ}49'.$$

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1983.

En faisant cristalliser dans l'acétone l'acide fondant à 136°, l'auteur a obtenu la modification γ stable de l'acide méτανitrobenzoïque.

La modification β instable s'est formée, lorsqu'il a fait cristalliser dans l'éther l'acide fondant à 142°.

L'auteur a ensuite étudié les éthers éthyliques suivants :

1° L'éther éthylique de l'acide méτανitrobenzoïque, que l'on a fait cristalliser, ainsi que les autres, dans un mélange d'éther et d'alcool ;

2° L'éther de l'acide fondant à 127° (cet éther a été préparé par la méthode directe) ;

3° L'éther du même acide (préparé indirectement en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur le nitrobenzoate d'argent).

4° L'éther de l'acide coloré en jaune citron et fondant à 142° (cet éther présente la même coloration).

Tous ces éthers présentent des propriétés physiques identiques.

W. CL.

Sur la facilité relative de l'élimination du brome dans les trois bromures de bromobenzyle ; par H. LORING JACKSON (1).

Dans un travail publié sur ce même sujet, il y a déjà trois ans (*Bull. t. 27*, p. 279), l'auteur avait donné des nombres inexacts, par suite d'imperfections dans ses expériences. Ceux qu'il présente aujourd'hui sont, dit-il, justes pour les dérivés para et méta, moins certains pour les dérivés ortho. Ces nombres pouvant être utiles à connaître, voici un tableau des quantités centésimales de brome éliminées par ébullition des bromures de bromobenzyle avec l'acétate de soude :

TEMPS en minutes.	PARA	MÉTA.	RAPPORT % du méta au para.
5	26,79	19,42	72
10	39,39	30,26	77
20	54,74	41,54	76
30	58,78	47,43	81

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2243.

Pour le dérivé ortho on trouve, par le procédé à l'acétate de soude, les rapports $O : M : P = 52 : 77 : 100$, tandis qu'en décomposant les bromures, en tubes scellés, par l'eau à 135° , on trouve les rapports $54 : 76 : 100$ par l'évaluation de l'acide bromhydrique formé.

J. C.

Sur les hippurates d'isobutyle et de butyle normal ;
par MM. G. CAMPANI et D. BIZZARRI (1).

Les éthers de l'acide hippurique décrits jusqu'à présent sont : les éthers méthylique, éthylique, isoamylique et benzylique. Les auteurs viennent de préparer l'hippurate d'isobutyle et celui de butyle.

Hippurate d'isobutyle. — On chauffe à $115-125^{\circ}$, au réfrigérant ascendant, les quantités moléculaires d'iodure d'isobutyle et d'hippurate d'argent cristallisé, mélangées avec de l'alcool isobutylique, de manière à donner de la fluidité à la masse. L'éthérification, assez lente, exige environ 14 heures. Après refroidissement, on filtre et on évapore le liquide filtré au bain-marie. Le résidu, repris par l'alcool absolu et le charbon animal, fournit, après filtration, une liqueur qu'on évapore au bain-marie, puis dans le vide ; on obtient ainsi un résidu cristallisable, légèrement coloré en jaune, qui, purifié par cristallisation dans l'alcool et dans l'éther, constitue l'hippurate d'isobutyle pur. Ce composé se présente sous la forme de petits prismes à base rhombique, transparents, possédant une saveur amère persistante et une odeur d'anis, insolubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme, fusibles vers $45-46^{\circ}$. L'hippurate d'isobutyle est facilement saponifiable ; à l'air humide, il subit une décomposition assez rapide en acide et alcool.

Hippurate de butyle normal. — Les auteurs l'ont préparé, suivant la méthode précédente, à l'aide de l'iodure de butyle normal.

L'hippurate de butyle normal, beaucoup plus difficilement cristallisable que son isomère, se présente sous la forme de prismes à base carrée, offrant une saveur fortement amère et une odeur d'anis. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther,

(1) *Gazzetta chimica Italiana*, t. 10. — 1880.

le chloroforme et la benzine ; il cristallise moins facilement dans ce dernier véhicule que son isomère.

Il est fusible à 40-41°, saponifiable par la potasse, moins altérable que l'éther isobutylique à l'air humide.

En comparant entre eux les points de fusion des éthers hippuriques, indiqués ci-après :

Hippurate de méthyle.....	80°,5
— d'éthyle.....	60°,5
— d'isobutyle.....	45°,5
— de butyle	40°,5
— d'isoamyle	27°,5

On constate que, conformément à une observation antérieure de l'un des auteurs, le point de fusion des éthers solides d'un acide organique décroît à mesure que la molécule de l'éther se complique davantage. Cette remarque, applicable seulement aux éthers à radical alcoolique de la série grasse, se vérifie dans un grand nombre de cas.

H. D.

Sur le prétendu acide digallique ; par M. Pasch. FREDÄ (1).

M. H. Schiff prétend avoir démontré que les tannins naturels sont constitués, pour la plus grande partie, par l'acide digallique ; il a produit un acide digallique possédant les propriétés du tannin par l'action de l'oxychlorure de phosphore ou de l'acide arsénique sur l'acide gallique. Suivant la méthode indiquée par M. Schiff, une solution aqueuse ou alcoolique d'acide gallique a été traitée par 10 % d'acide arsénique et l'arsenic a été précipité par l'hydrogène sulfuré. Constamment, même en variant les conditions de la réaction, lorsque le métalloïde est complètement précipité, la solution ne présente plus les caractères du tannin : elle ne donne de précipité ni par les sels de quinine ou de cinchonine, ni par la gélatine ; elle ne contient que de l'acide gallique régénéré.

Au contraire, tant que la liqueur contient de l'arsenic, elle présente les réactions du tannin ; elle précipite les sels de quinine et la gélatine. Pour analyser cette matière, on traite une solution aqueuse concentrée par l'acide chlorhydrique : il se forme un

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1576.

précipité amorphe, qu'on lave par décantation et qu'on sèche dans le vide. Voici les résultats centésimaux :

As	8,05 %	8,59 %
C.....	45,71	45,85
H	4,19	4,23

Cette matière fond de 125° à 130° ; la solution aqueuse possède les propriétés des tannins ; si l'on en précipite tout l'arsenic, elle régénère l'acide gallique.

M. Schiff avait bien constaté la présence de l'arsenic, mais en avait jugé la proportion trop faible pour en tenir compte.

Quant à la préparation de l'acide digallique par l'oxychlorure de phosphore, M. Schiff avoue n'avoir jamais obtenu un produit exempt de phosphore.

J. C.

Sur l'acide digallique ; par M. HUGO SCHIFF (1).

En réponse à une note de M. Freda (*Voir la note précédente*), l'auteur présente les observations suivantes. Des solutions chaudes d'acide digallique artificiel ou naturel, traitées par l'hydrogène sulfuré, sont partiellement décomposées. La décomposition peut s'effectuer de deux manières différentes : Ou bien il ne se forme aucun dépôt de soufre, et il y a production d'acide gallique ; ou bien il se dépose du soufre, et alors deux acides différents prennent naissance. L'un de ces acides est en tous cas de l'acide gallique. Généralement, on a affaire aux deux modes de décomposition à la fois. Dans certains cas, toutefois, la transformation en acide gallique est presque totale. L'hydrogène sulfuré agit plus facilement sur l'acide digallique artificiel que sur le tannin. Aussi est-il fort possible qu'on ait considéré comme non altérées des solutions d'acide tannique qui avaient été traitées par l'hydrogène sulfuré et qui se trouvaient décomposées en partie seulement.

Lorsque l'hydrogène sulfuré employé contient de l'arsenic, le soufre qui se dépose peut renfermer une faible proportion de sulfure d'arsenic. Si l'on admet que l'arsenic provient de la solution d'acide tannique, et qu'on fasse passer l'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que cet arsenic soit entièrement déposé, le même hydro-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 454.

gène sulfuré peut bien agir assez longtemps pour décomposer tout ou partie de l'acide tannique.

Quant aux solutions alcooliques ou aqueuses d'acide gallique, elles peuvent dissoudre une petite quantité de sulfure d'arsenic fraîchement précipité, mais si on les soumet même alors à une longue ébullition, elles ne donnent plus les réactions de l'acide tannique.

Suivant l'auteur, les résultats obtenus par M. Freda qui diffèrent assez notablement des siens, s'expliquent par la présence d'une certaine quantité d'éther gallique dans l'acide gallique que ce savant a eu entre les mains. L'auteur a étudié cet éther qui ressemble beaucoup à l'acide : de là, une simple confusion facile à admettre.

W. G.

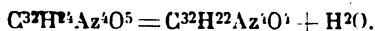
Sur quelques dérivés de l'indigotine ; par M. E. GIRAUD (1).

L'auteur a cherché à isoler et à déterminer la substance qui fournit par réduction le corps $C^{16}H^{14}Az^2$, isomère de l'indol, que M. Schützenberger a décrit sous le nom d'indoline (t. 30, p. 228).

En chauffant pendant 48 heures à 175-180° un mélange formé de 50 grammes d'indigo, de 1 litre d'hydrosulfite de soude concentré et d'une quantité de soude suffisante pour rendre la liqueur franchement alcaline, on obtient une solution brun foncé, verdissant au contact de l'air, en même temps qu'il se forme un dépôt rouge. Celui-ci se dissout en grande partie dans l'alcool, en laissant un résidu d'indigotine bleue, et donne par l'évaporation de la solution alcoolique, un corps rouge foncé, presque noir, ayant pour composition $C^{32}H^{22}Az^4O^4$.

En se dissolvant dans les alcalis caustiques, ce corps donne une liqueur verte, passant au jaune par une ébullition de quelques instants, par suite de la transformation du corps rouge précédent en une substance jaune jouant le rôle d'acide.

En effet, le liquide devenu jaune donne avec les acides minéraux un précipité floconneux jaune, dont la composition correspond à la formule :



(1) *Comptes rendus*, t. 89, p. 104.

Ce corps jaune qui dérive du premier par hydratation, comme l'acide isatique dérive de l'isatine, est le véritable générateur de l'indoline, car il suffit de le mélanger à un excès de poudre de zinc et de le chauffer au bain de sable dans un creuset de platine convert pour obtenir un sublimé abondant d'indoline. Il paraît être identique avec la flavindine de Laurent. Il s'obtient facilement en une seule opération lorsqu'on chauffe à 180° de l'indigotine avec de l'hydrosulfite de soude et un excès de soude caustique.

T. S.

Action de l'anhydride phtalique sur la naphthaline en présence de chlorure d'aluminium; par MM. E. ADOR et J.-M. CRAFTS (1).

Les auteurs ont traité 500 grammes de naphthaline par 200 grammes d'anhydride phtalique à 100°, en ajoutant peu à peu 250 grammes de chlorure d'aluminium. Ils ont constaté un dégagement d'acide chlorhydrique. Au bout de 6 heures, ils ont traité par l'eau bouillante qui a donné par évaporation environ 50 grammes d'acide phtalique. Il est resté une masse noire qui fut traitée à plusieurs reprises par une dissolution faible de soude. La dissolution sodique par précipitations fractionnées par un acide, a donné en dernier lieu à peine 2 grammes d'un acide presque blanc qui cristallise dans l'alcool faible en petits prismes courts, ressemblant à ceux de l'acide phtalique, mais presque insolubles dans l'eau bouillante. Cet acide, fond à 173°,5 et cristallise dans l'alcool fort, sous la forme de rosettes composées de longs prismes microscopiques. Les résultats fournis par l'analyse correspondent à la formule $C^{10}H^7.CO.C^6H^4.CO.OH$, qui est celle de l'acide *naphtoylorthobenzoïque*. Le sel de baryum cristallise dans l'alcool en aiguilles microscopiques assez solubles dans l'eau et même dans l'alcool. Il est hygroscopique. Chauffé, il devient vitreux vers 160° et fond à une température plus élevée avant de se décomposer.

Les premières précipitations fractionnées de l'acide naphtoyl-orthobenzoïque forment une masse résineuse noire impurifiable et qui se décompose totalement par la distillation.

Le résidu du traitement par la soude est lavé à l'alcool pour enlever la naphthaline. Il reste un corps très peu soluble dans

(1) *Comptes rendus*, t. 88, p. 1355.

l'alcool qui, distillé, dégage un peu d'eau et donne au-dessus de 300° un liquide épais ; celui-ci, dissous dans la benzine et additionné d'alcool, laisse déposer des paillettes jaunâtres ; la dissolution présente une fluorescence verdâtre. Ces paillettes, recristallisées dans l'alcool éthéré, fondent de 181 à 186°, ne sont pas sublimes et ne paraissent pas distiller sans décomposition partielle. Leur analyse a fourni des chiffres qui s'accordent aussi bien avec la composition du pyrène qu'avec celle du chrysène ; mais la substance en question ne présente aucune des réactions de ces deux carbures ; elle ne forme pas de combinaison picrique ; mais donne un dérivé nitré résineux soluble dans l'alcool et un dérivé bromé cristallin, fusible vers 112°.

Ce carbure, dont on n'a obtenu que 0^{gr},5, est donc un produit tout à fait accessoire dans cette réaction.

Puisque les corps qui entrent en réaction sont la naphthaline et l'acide phtalique, il est probable que l'hydrocarbure contient les 10 atomes de carbone de la naphthaline, additionnés des 8 de l'anhydride phtalique et qu'il a la formule empirique $C^{18}H^{12}$: il serait un isomère du chrysène.

T. S.

**Sur une synthèse de l'anthracène ; par MM. C. LORING JACKSON
et J. FLEMING WHITE (1).**

Les auteurs ont préparé synthétiquement l'anthracène au moyen d'une méthode qui leur a permis en même temps d'en fixer la constitution chimique.

Pour opérer cette synthèse, on fait réagir à une douce chaleur du sodium sur une solution éthérée de bromure d'orthobromobenzyle. La réaction est énergique et rapide et au bout de peu d'instant l'odeur du bromure d'orthobromobenzyle a disparu. Si l'on remplace l'éther par du toluène, comme dissolvant, la réaction demande au moins quinze jours pour s'accomplir. La réaction terminée, on chasse l'éther par la distillation, et le résidu qui est jaune visqueux, doué d'une odeur caractéristique, est distillé dans un courant de vapeur d'eau.

Les produits qui passent avec l'eau à la distillation se séparent en trois fractions. D'abord, l'eau entraîne une huile qui se concrète après un certain temps, en donnant des cristaux

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1965.

fusibles à 51°, que les auteurs n'ont pas encore examinés ; puis vient un mélange de corps, qui se solidifie dans le réfrigérant, en donnant une masse blanche, et enfin il reste dans l'appareil un résidu poisseux. C'est dans la 2^e portion qu'il faut rechercher l'anthracène. A cet effet on sublime la masse blanche solide qui fournit ainsi des cristaux fusibles à 180°, formés par un mélange d'anthracène et de dihydrure d'anthracène. On chauffe ce mélange au bain-marie avec l'acide sulfurique pour transformer le tout en anthracène, puis on sublime le résidu qui fournit de l'anthracène pur, fusible à 213°.

Cet anthracène a été caractérisé d'abord par l'analyse, puis par son produit d'oxydation, l'antraquinone, fusible à 273°. Ce dernier produit a été transformé en dibromure qui, fondu avec de la potasse, a fourni de l'alizarine.

Les auteurs ont prouvé par cette synthèse que les deux atomes de carbone de l'anthracène sont soudés aux deux noyaux benziques dans la position ortho. H. G.

Sur la constitution de l'antraquinone ; par M. H. von PECHMANN (1).

MM. Jackson et White ont récemment réalisé la synthèse de l'anthracène en traitant le bromure d'orthobromobenzyle par le sodium (*Voir la note précédente*) ; ils en ont conclu que les deux atomes de carbone qui, dans l'anthracène ($C^6H^4 = CH-CH = C^6H^4$) relient les deux restes benziques y occupent, dans l'un et l'autre, les positions ortho. Néanmoins, la preuve n'est pas suffisante, attendu qu'il se forme en même temps des produits secondaires. L'auteur est parvenu à réaliser une synthèse de l'oxyantraquinone exempte de produits secondaires en partant de l'acide phtalique.

MM. Friedel et Crafts, en traitant l'acide phtalique par la benzine, en présence de Al^3Cl^6 , ont obtenu l'acide orthobenzoylbenzoïque, corps qu'on transforme facilement en antraquinone, comme l'a montré M. Arno Behr. L'auteur a effectué les mêmes réactions avec l'acide orthobromophtalique et il a obtenu successivement l'acide orthobromobenzoylbenzoïque et la bromantraquinone. Celle-ci enfin, fondue à 160° avec de la potasse et un

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2121.

peu d'eau, a conduit à l'orthoxyanthraquinone (érythroxyanthraquinone), déjà caractérisée comme telle par M. Liebermann.

L'acide bromophtalique, déjà obtenu par M. Faust, fond à 138-140°; son anhydride fond à 60-65°.

L'acide orthobromobenzoyle-benzoïque cristallise dans l'alcool en petits cristaux incolores et brillants, qui fondent à 219-221°. Il est insoluble dans l'eau et dans la ligroïne, peu soluble dans la benzine, soluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, le chloroforme, l'acétone. Les eaux-mères de cet acide fournissent, en outre, un isomère qui n'a pas encore été étudié.

L'orthobromanthraquinone forme des aiguilles jaunes, fusibles à 188° et sublimables.

L'érythroxyanthraquinone s'est trouvée identique avec celle de MM. Baeyer et Caro; néanmoins l'auteur lui a trouvé pour point de fusion 190°, au lieu de 179-180°. L'auteur développe diverses considérations qui établissent que dans cette oxyanthraquinone le groupe OH occupe réellement la position ortho par rapport à l'un des groupes CO de l'anthraquinone. ED. W.

Sur les résidus de la distillation du lignite et sur quelques dérivés du chrysène; par M. AL. ADLER (1).

Le goudron provenant de la variété de lignite désignée par Kennigott sous le nom de *pyropissite* est d'un brun jaunâtre, de consistance butyreuse; il se liquéfie de 15 à 30°. Il est utilisé pour la fabrication de la paraffine qu'on obtient en le traitant par l'acide sulfurique, le lavant à l'eau, puis le distillant avec 0,25 % de chaux. Dans cette distillation, il se produit en outre un sublimé qui se condense dans le haut des cornues et dans le serpentin; c'est ce sublimé, obtenu industriellement, qu'a examiné l'auteur. Il présente l'aspect d'une masse verte, souvent résineuse. Il brûle avec une flamme fuligineuse, en laissant peu de résidu. Le sulfure de carbone froid dissout 17 % de son poids. La partie principale, 78 %, est peu soluble dans l'éther et dans le sulfure de carbone froids, plus soluble à l'ébullition dans la benzine, l'acide acétique, le sulfure de carbone, insoluble dans l'alcool. Ce corps fond à 247-248° et n'est autre que le *chrysène* C¹⁸H¹²; toutes ses propriétés établissent son identité avec ce carbure. L'auteur l'a caractérisé, en outre, par sa transformation

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1889.

en chrysoquinone, ainsi que par ses dérivés nitrés. Il a préparé quelques dérivés de la chrysoquinone.

Dibromochrysoquinone $C^{18}H^8Br^2O^2$. — La chrysoquinone est directement attaquée par le brome, avec élévation de température et dégagement de HBr. Le produit de la réaction cristallise dans le sulfure de carbone en petites lamelles rouges, solubles dans l'alcool et dans la benzine, moins solubles dans l'éther. C'est le dérivé dibromé. Il fond vers $160-165^\circ$ et se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur rouge.

Dinitrochrysoquinone $C^{18}H^8(AzO^2)^2O^2$. — Lorsqu'on fait agir l'acide azotique de 1,4 de densité sur la chrysoquinone, celle-ci se dissout avec une belle couleur rouge. L'eau précipite de cette solution une combinaison orangée, assez peu soluble dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique, encore moins dans la benzine et dans l'éther. Cette combinaison, qui constitue la dinitrochrysoquinone, cristallise en aiguilles rouges, qui fondent à 230° et qui ne se subliment que difficilement.

Chrysoquinone-disulfonate de baryum. — Obtenu en saturant l'acide libre par le carbonate de baryum, ce sel cristallise dans le vide en octaèdres réguliers. Exposé à l'air, il se décompose en se colorant en rouge.

Tribromodinitrochrysène $C^{18}H^7(AzO^2)^2Br^3$. — Il se forme lorsqu'on traite le tétranitrochrysène directement par le brome et cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles d'un jaune-rouge. Dans la formation de ce corps, il y a deux groupes AzO^2 expulsés par le brome.

Lorsqu'on fait agir l'amalgame de sodium sur le tétranitrochrysène, puis qu'on sature par un acide, il se précipite des flocons bruns peu solubles dans l'alcool, insolubles dans la benzine et dans l'éther. Le même corps, qui est azoté, se produit par l'action de l'hydrate de potasse, action dans laquelle il se dégage de l'ammoniaque.

ED. W.

Solubilités de quelques principes du goudron de houille ;
par M. G. v. DECHN (1).

L'auteur a déterminé la solubilité de quelques principes solides du goudron de houille dans l'alcool absolu et dans le toluène, en se servant de l'appareil de M. V. Meyer légèrement modifié.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1976.

Parmi les substances employées, l'anthracène a été obtenu à l'état de pureté par réduction de 1 partie d'anthraquinone pure par 10 parties de zinc en poudre, suivie d'une recristallisation :

Voici les résultats obtenus par l'auteur :

	100 P. DE TOLUÈNE DISSOLVENT		100 P. D'ALCOOL ABSOLU DISSOLVENT	
	à froid.	à la température d'ébullition de l'eau.	à froid.	à la température d'ébullition de l'alcool.
Naphtaline	31,94 (à 16°,5)	En toutes proportions.	5,39 (à 15°)	En toutes proportions.
Anthracène.....	0,92 (à 16°,5)	12,94	0,076 (à 16°)	0,83
Phénanthrène ..	33,02 (à 16°,5)	En toutes proportions.	2,62 (à 16°)	10,08
Pyrène.....	16,54 (à 18°,0)	Très soluble.	1,37 (à 16°)	3,08
Chrysène.....	0,24 (à 18°,0)	5,39	0,097 (à 16°)	0,17
Carbazol.	0,55 (à 16°,5)	5,46	0,92 (à 14°)	3,88
Phénylnaphtylcarbazol				
C ¹⁰ H ¹⁴ Az.....	A peine soluble.	0,39—0,57	A peine soluble.	0,25
Anthraquinone..	0,19 (à 15°,0)	2,56	0,05 (à 18°)	2,249

H. D.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Sur la diastase ; par M. BASWITZ (1),

Dans une communication précédente (*Bull.* t. 33, p. 284), l'auteur avait cru pouvoir affirmer que la saccharification de l'amidon par la diastase est, dans tous les cas, favorisée par l'acide carbonique. Après avoir répété récemment ses expériences sur un grand nombre d'échantillons d'amidons du commerce, équivalents en apparence, il a constaté que tandis que les uns, traités par la diastase sans le concours d'acide carbonique, ne donnaient que des traces de sucre, d'autres, au contraire, étaient saccharifiés par la diastase avec une égale facilité, en présence ou

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1827.

en l'absence d'acide carbonique. Dans ce dernier cas, l'agent qui favorise la saccharification par la diastase et remplace ainsi l'acide carbonique, paraît provenir de corps qui, par suite de purification imparfaite, peuvent être contenus dans certains amidons.

L'auteur s'est en effet assuré que les matières premières de la fabrication de l'amidon, telle que les pommes de terre râpées, ou la farine de seigle, sont saccharifiées par la diastase sans le concours d'acide carbonique. Ces mêmes matières, ajoutées à un amidon non saccharifiable par la diastase en l'absence d'acide carbonique, en déterminent la saccharification. Ainsi 2^{gr},5 d'un amidon de ce genre ont donné 0^{gr},912 de maltose en présence de l'acide carbonique, et 0^{gr},678 de maltose lorsque, sans recourir à l'acide carbonique, on leur ajoutait 20 centimètres cubes d'un extrait, préparé à froid et filtré, de 10 grammes de farine de seigle dans 200^{cc} d'eau. Les mêmes résultats ont été obtenus avec un extrait de farine d'orge.

L'amidon de maïs et celui de riz ne donnent que des traces de sucre par saccharification sans acide carbonique ; dans les mêmes conditions, l'amidon de froment est, au contraire, facilement saccharifié par la diastase.

L'auteur a enfin recherché l'influence de la pression, de la température et de la concentration sur la saccharification, en opérant presque exclusivement avec des amidons non saccharifiables en l'absence d'acide carbonique.

Contrairement à ce que l'auteur avait cru pouvoir affirmer précédemment, la pression ne paraît pas entraver la saccharification. D'après MM. Bachet et Savalle, elle la favoriserait au contraire.

Le maximum de saccharification s'observe entre 55 et 45° ; à cette température une même quantité de diastase produit la plus grande quantité de sucre dans le plus petit temps. Au delà de cette température, la saccharification diminue rapidement et devient presque nulle à partir de 60°.

L'influence de la concentration est assez difficile à déterminer, un trop grand excès d'amidon non transformé rendant le dosage du sucre très incertain. L'auteur a toutefois constaté que lorsque la quantité d'amidon vient à être augmentée, la quantité absolue de sucre formé et le travail fourni par 1 partie de malt augmentent également mais la quantité de sucre que donnent 100 parties d'amidon diminue. D'autre part, si l'on augmente les proportions de diastase, la quantité totale de sucre formé croît encore, de même

que celle du sucre fourni par 100 parties d'amidon, par contre la quantité de maltose produite par 1 partie de malt semble alors diminuer.

L'auteur fait remarquer en terminant, que, d'après ses essais le séchage du malt à 56°, n'occasionne pas de perte en diastase.

M. D.

Action de la diastase sur l'amidon ; par M. A. HERZFELD (1).

Les produits ultimes de l'action de la diastase sur l'amidon sont, d'après les travaux les plus récents, la maltose et l'achroodextrine.

Pour préparer la maltose cristallisée, l'auteur recommande d'abandonner dans un vase fermé une solution de ce corps faite dans de l'alcool à 80-85 % chaud, et de n'évaporer le dissolvant qu'au bout d'un certain temps, la maltose formant à chaud un hydrate déliquescent qui, par le refroidissement et un repos prolongé se transforme de nouveau en anhydride facilement cristallisable.

On sait depuis longtemps que la saccharification de l'amidon par la diastase, qui s'effectue avec facilité aux températures inférieures à 65°, se ralentit considérablement lorsqu'on dépasse cette limite. Dans ce dernier cas, le liquide obtenu ne fournit plus guère de maltose cristallisée ; il renferme en effet une certaine proportion d'un corps sirupeux incristallisable, que l'auteur en a isolé de la manière suivante. La masse provenant de la saccharification est dissoute dans un peu d'eau, puis précipitée par de l'alcool à 90 %. On répète ce traitement 10-12 fois, puis on dessèche le précipité à plusieurs reprises vers 60°. L'alcool employé pour la précipitation est distillé et le résidu sirupeux traité comme le précipité précédent. Des deux produits ainsi obtenus, l'un, celui qui est soluble dans l'alcool, possède un pouvoir réducteur correspondant à peu près à celui de la maltose ; l'autre, précipitable par l'alcool, montre un pouvoir réducteur différent : c'est une substance gommeuse, peu colorée, un peu plus soluble dans l'alcool froid que dans l'alcool chaud, insoluble dans l'éther et dans l'alcool fort. La grande solubilité de ce corps

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2120.

dans l'eau le distingue d'ailleurs très nettement de l'érythro-dextrine et de l'achroodextrine.

L'auteur l'appelle maltodextrine et le considère comme identique avec la γ -dextrine de M. Bondonneau. Cette dernière possède, d'après M. Bondonneau, un pouvoir rotatoire de $\alpha=164,2$ et ne réduit pas la liqueur de Fehling, tandis que l'auteur a trouvé pour sa maltodextrine un pouvoir rotatoire un peu plus considérable ($\alpha=173,4$); il en a, de plus, obtenu une réduction de la liqueur cupropotassique.

L'auteur s'est d'ailleurs assuré que la maltodextrine est bien un principe défini et se distingue nettement de l'achroodextrine et de l'érythro-dextrine, en préparant les dérivés acétylés de ces trois corps d'après le procédé de M. Liebermann.

L'acétylmaltodextrine est très soluble dans l'alcool, tandis que les dérivés acétylés de l'achroodextrine et de l'érythro-dextrine ne s'y dissolvent qu'en petite quantité.

L'auteur a aussi préparé des dérivés acétylés de la saccharose, de la lactose, de la maltose et de la glucose. Tous les dérivés ainsi obtenus étaient insolubles dans l'eau. L'auteur compte en poursuivre l'étude.

H. D.

Sur le gluten ; par MM. Th. WEYL et BISCHOFF (1).

Le gluten est une substance albuminoïde ; existe-t-il formé dans le blé ou en résulte-t-il par l'action de l'eau sur une substance « gluténogène » ? Weyl (t. 20, p. 473) a isolé une substance du blé qu'il a nommée myosine végétale. Ce serait cette substance qui fournirait le gluten, car il n'y a pas d'autre substance albuminoïde dans le blé en quantité appréciable. Et en effet, le blé épuisé par une solution de chlorure de sodium à 15% jusqu'à que celle-ci ne dissolve plus d'albumine, ne fournit plus de gluten. L'expérience de contrôle fournit du gluten.

Le même résultat fut obtenu avec des solutions de carbonate de sodium, ou d'acide chlorhydrique au millième. Si donc il n'y a pas de globuline, il ne se forme pas de gluten.

La transformation de la globuline en gluten est-elle due à la présence d'un ferment, comme c'est le cas pour la fibrine, d'après les travaux de Brücke, Schmidt et Hammarsten ?

1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 42, n. 387.

Pour élucider cette question, les auteurs ont traité deux portions du même blé, l'une par de l'eau, l'autre par une solution de sel marin à 20 %. La première a fourni du gluten, la seconde n'en a pas donné.

De grandes quantités de sel empêchent la formation du gluten. En général, toute cause qui empêche la fermentation, prévient la formation de gluten.

L'extraction du ferment hypothétique n'a pas réussi.

Lorsqu'on chauffe du blé à 60° (point de coagulation de la myosine végétale) pendant 48-96 heures, il ne fournit plus de gluten, même si on l'additionne d'un peu de blé non chauffé. Il paraît que la substance « gluténogène » se coagule, car on ne peut pas attribuer à l'absence du ferment le fait de la non-production de gluten, puisque le blé chauffé auquel on a ajouté du blé non chauffé ne fournit pas de gluten. Il semble donc certain que la myosine joue un rôle important dans la production du gluten, et les auteurs sont portés à croire à l'action d'un ferment agissant en présence d'eau.

M. W.

Sur la transformation du cymène dans l'organisme animal ;
par M. O. JACOBSEN (1).

Le cymène est envisagé généralement comme la paraméthylpropylbenzine, et cette manière de voir se trouve confirmée par la préparation synthétique d'un isocymène ou paraméthylisopropylbenzine, hydrocarbure bien différent du cymène (t. 33, p. 319) ; c'est à cet isocymène que se rattachent les dérivés cumoniques, alcool, aldéhyde, acide. Il est pourtant deux faits qui sont en contradiction avec ces conclusions :

1° L'observation de Kraut relative à la formation du cymène véritable par la réduction, au moyen de la poudre de zinc, de l'alcool cuminique bouillant a été vérifiée récemment par l'auteur ;

2° La production d'acide cuminique par oxydation du cymène véritable dans le corps de l'animal, fait constaté par Nencki et Ziegler (t. 18, p. 515) et que l'auteur a soumis à une nouvelle étude.

Le cymène employé bouillait de 173 à 175° et ne contenait qu'une très petite quantité de cumène. Les expériences n'ont pu être

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1512.

faites sur l'homme, les premiers grammes de cymène ingérés produisant rapidement des nausées et de l'insomnie. Le chien supporte mieux le cymène, et il a été possible de lui en faire prendre 2 fois 5^{gr},5 soit 11 grammes en deux jours ; au bout de ce temps, il fallait cesser.

L'urine recueillie et rendue faiblement alcaline est évaporée à $\frac{1}{10}$ de son volume, sursaturée d'acide chlorhydrique et épuisée par de grandes quantités d'éther qui s'empare des acides aromatiques formés, en laissant l'acide cynurénique et des traces d'acide urique dans le liquide aqueux. La solution étherée est distillée en partie, puis agitée à plusieurs reprises avec une solution de carbonate sodique ; le liquide alcalin débarrassé par la chaleur de l'éther dissous et additionné d'acide chlorhydrique, fournit un abondant dépôt d'acide aromatique, tandis que l'eau-mère retient une petite quantité d'acide paraxylique, provenant sans doute de l'oxydation de la faible proportion de cumène qui préexistait dans le cymène employé.

L'acide précipité par l'acide chlorhydrique, présente la formule et le dédoublement d'un acide *cuminurique* $C^{12}H^{14}AzO^3$. On le purifie en le neutralisant par le carbonate barytique, le reprécipitant et faisant cristalliser à la fin son sel de calcium.

L'auteur en a obtenu 4^{gr},2 en partant de 11 grammes de cymène.

Les dernières eaux-mères du sel de calcium contiennent une petite quantité d'acide cuminique ordinaire, et l'acide cuminurique dédoublé par l'acide chlorhydrique à 120-125°, fournit également de l'acide cuminique, fusible à 116°,5 et se confondant par toutes ses propriétés avec l'acide cuminique ordinaire. Ajoutons que l'acide cuminurique obtenu par M. Cahours en faisant agir le chlorure de cuminyle sur le glycolle argentique, et que l'auteur a préparé à nouveau, est tout à fait identique avec l'acide cuminurique retiré de l'urine.

Voici les propriétés de cet acide : il est en lamelles nacrées, ou en grandes lames rhombiques, irisées, fusibles à 168° (toute la colonne mercurielle dans le bain). Presque insoluble dans l'eau froide, assez soluble dans ce véhicule chaud et dans l'éther, très soluble dans l'alcool. Les cristaux sont anhydres.

CUMINURATE DE BARYUM $(C^{12}H^{14}AzO^3)Ba + H^2O$. Lamelles allongées, ou aiguilles groupées en éventail, peu solubles dans l'eau froide. 100 parties d'eau à 6° dissolvent 0^{gr},45 de sel anhydre.

SEL DE CALCIUM $(C^{12}H^{14}AzO^3)_2Ca + 3H^2O$. Longues et fines

aiguilles, formant une masse asbestoïde, encore moins solubles que le sel de baryum.

SELS D'AMMONIUM ET DE POTASSIUM. Se déposent de leurs solutions sirupeuses en longues et fines aiguilles. Leur solution aqueuse offre les réactions suivantes :

Sulfates de zinc et de manganèse. Précipité cristallin, assez soluble à chaud, cristallisant en petites tables rhombiques.

Sulfate de cadmium. Précipité cristallin, soluble dans une grande quantité d'eau bouillante, et se déposant par le refroidissement en aiguilles légères, réunies en faisceaux.

Sulfate de magnésium. Ne précipite qu'en solution très concentrée ; le dépôt cristallise dans l'eau bouillante en longues lamelles rhombiques.

Sulfate ferreux. Précipité cristallin blanc-verdâtre, soluble dans l'eau bouillante et se déposant en aiguilles ou en prismes aplatis.

Chlorure ferrique. Précipité brun clair, insoluble dans un excès de chlorure, devenant foncé à l'ébullition.

Sulfate de cuivre. Précipité blanc-bleuâtre, soluble dans une grande quantité d'eau bouillante et cristallisant en belles aiguilles aplaties ou en lamelles. Soluble en bleu foncé dans les alcalis ; pas de réduction à ébullition.

Nitrates d'argent, de plomb, de mercuricum. Précipités blancs, dont la très faible solubilité décroît de l'argent au mercure.

Chlorure mercurique. Point de précipité.

En résumé, l'auteur confirme la production de l'acide cuminique dans l'organisme aux dépens du cymène, mais au lieu d'obtenir cet acide à l'état de liberté, comme Nencki et Ziegler, il l'a rencontré, du moins de beaucoup la plus grande quantité, en combinaison avec du glycocole, sous forme d'acide cuminique.

La formation de cet acide est due à un phénomène mixte, d'oxydation et de transposition moléculaire de la chaîne latérale propylique en chaîne isopropylique ; tandis que la transformation de l'alcool cuminique par le zinc en cymène nous fournit l'exemple de la transposition inverse.

A. H.

Sur l'acide cynurénique : par M. M. KRETSCHY (1).

L'auteur a étudié l'action de quelques réactifs sur cet acide, dont la constitution est toujours inconnue, et dont la formule n'est même pas établie avec certitude.

Sous l'influence de la potasse fondante, l'acide cynurénique se décompose profondément sans dégager du gaz ammoniac ; il ne se forme aucun produit aromatique.

L'acide chlorhydrique concentré le dédouble à 240° en gaz carbonique et une huile volatile, fortement basique, possédant l'odeur de la quinoléine. Ce dédoublement s'opère très régulièrement lorsqu'on chauffe l'acide cynurénique avec de la poudre de zinc dans un courant d'hydrogène ; il se dégage d'abord du gaz carbonique, puis apparaissent des gouttelettes jaunes qui, vers la fin, prennent une teinte rouge cerise. Il ne se produit qu'une petite quantité de matière charbonneuse.

La matière huileuse, soumise à une seule distillation, passe de 235 à 236° et possède la composition et les propriétés de la quinoléine C^9H^7Az . On en obtient environ 65 % de la quantité théorique.

A. H.

**Contribution à l'histoire de l'acide cynurénique ;
par M. L. BRIEGER (2).**

L'urine de chien donne constamment avec le brome un précipité jaune amorphe, dont la production est due à la présence de l'acide cynurénique, comme Baumann l'a montré. Lorsqu'on traite cet acide, mis en suspension dans l'eau, par l'eau de brome en excès, il se dégage du gaz carbonique et il se forme une poudre jaune cristalline ; 1 gramme d'acide en fournit en moyenne 2 gr. 15.

Pour achever tout à fait la réaction, on chauffe au bain-marie, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz carbonique. La substance renferme alors $C^9H^3Br^4.AzO$.

Le brome y est contenu sous deux états ; la chaleur, l'alcool, les alcalis en séparent une partie, ce qui semble indiquer que l'on a affaire à un produit mixte d'addition et de substitution.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1673.

(2) *Zeitschrift für physiologische Chemie*, t. 4, p. 169.

Le produit jaune se dissout dans l'alcool, et à l'ébullition, il se dégage du bromure d'éthyle et de l'acide bromhydrique, on même temps que la solution se décolore sensiblement.

Par l'évaporation, on obtient alors des aiguilles blanches, que l'on purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool. Ce composé présente la formule de la *cynurine tribromée* $C^9H^4Br^3AzO$, et peut en effet être préparé en traitant la cynurine directement par l'eau de brome, puis par l'alcool bouillant. La tribromocynurine est peu soluble dans froid, insoluble dans l'eau; les alcalis fixes la dissolvent et les acides la reprécipitent.

L'acide cynurénique s'unit directement à l'acide chlorhydrique et fournit le composé $C^{10}H^7AzO^3, HCl$, que l'eau dédouble facilement.

A. H.

Sur le scatol; par M. L. BRIEGER (1).

L'auteur avait signalé un nouveau principe dans les produits de distillation des matières fécales avec l'acide sulfurique étendu, et qu'il avait nommé *scatol* (t. 39, p. 471). A ce composé, il assignait la formule $C^{10}H^{11}Az$.

Nencki (voyez la note suivante) a obtenu le scatol par la putréfaction pancréatique de la viande à la température ordinaire, et il a trouvé la formule $C^9H^{10}Az$.

Il était donc intéressant de reprendre des expériences sur ce sujet; mais comme la quantité de scatol que l'on peut isoler des excréments humains est très petite, M. Brieger a imaginé le procédé suivant pour préparer ce corps.

On fait digérer 500 grammes d'albumine de sérum, bien séchée, pendant six à dix jours, avec un peu de pancréas et 4 à 5 litres d'eau, à une température de 36°. Après ce temps, on acidule le mélange avec de l'acide acétique, on distille et on épuise le produit de la distillation par l'éther, après l'avoir préalablement neutralisé. L'éther laisse après évaporation un résidu formé de scatol, d'indol et d'une huile brune volatile, qui se prend en masse à une basse température. On sépare cette huile des deux autres corps, en délayant la masse dans l'eau et en y ajoutant une solution chaude concentrée d'acide picrique et de

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1985.

l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi un précipité que l'on distille avec de l'ammoniaque aqueuse. Le scatol et l'indol se condensent dans le récipient. On sépare ces deux substances par dissolutions répétées dans peu d'alcool absolu, suivies de précipitations par 8 ou 10 volumes d'eau. L'indol reste dissous. Le scatol se présente en lamelles blanches fusibles à 90°. Leur analyse correspond à la formule C^9H^9Az . La densité de vapeur prise dans la vapeur d'aniline est de 65,2; la formule C^9H^9Az exige 65,5.

Le scatol, injecté sous la peau d'un lapin, est éliminé par les reins sous forme de chromogène. Ingré dans l'estomac, il apparaît dans l'urine à l'état d'éther sulfurique acide. Les grenouilles, plongées dans une solution de scatol, le transforment aussi en un éther sulfurique acide, et ces animaux vivent plus longtemps dans une solution de scatol que dans une solution de phénol. 0,5^{gr} de scatol déterminent une paralysie passagère des extrémités postérieures d'un lapin pesant 1400 grammes, tandis qu'une dose pareille de phénol le tue.

M. W.

La formule empirique du scatol; par M. M. NENCKI (1).

La quantité de scatol que M. Nencki avait obtenue dans ses travaux antérieurs fut tellement petite qu'il fut impossible d'en faire l'analyse. Par le procédé décrit plus loin, il en a obtenu une quantité plus considérable, et les analyses de ce composé conduisent à la formule C^9H^9Az . Pour contrôler ces données, l'auteur a analysé le *picrate de scatol* que l'on obtient en aiguilles rouges lorsqu'on mélange les solutions aqueuses chaudes de scatol et d'acide picrique. Le picrate de scatol possède la formule $C^9H^9Az[C^6H^2.OH.(AzO^2)^3]$. Il est constitué d'une façon analogue au picrate d'indol, et on pourrait envisager le scatol comme du méthyl-indol. Cette manière de voir semble trouver un appui dans le fait que la putréfaction des matières albuminoïdes fournit, en dehors du phénol, ses dérivés méthylés, l'ortho et le paracrésol.

M. Nencki prépare le scatol en exposant pendant cinq mois à la température d'une chambre un mélange de 2330 grammes de

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 20, p. 466.

pancréas-frais, 500 grammes de viande finement divisée et exempté de graisse, et 8 litres d'eau. Le mélange se trouve dans un vase incomplètement couvert, et la température variait entre 3°,5 et 27°,5. Après cinq mois, il acidulait le mélange par l'acide acétique, et il distillait. Le liquide distillé renferme le scatol, mais pas traces d'indol. Pour isoler le scatol, on acidule la liqueur avec de l'acide chlorhydrique, on précipite par l'acide picrique, et on distille les aiguilles rouges de picrate avec de l'ammoniaque aqueuse. Les vapeurs d'eau entraînent le scatol que l'on purifie par cristallisation dans l'eau chaude. Il fond à 95°.

Dans les produits de cette putréfaction prolongée à la température ordinaire, il se formait 48,47^{gr} d'ammoniaque sur les 8500 centimètres cubes de mélange. Les autres produits sont de l'acide carbonique, des acides gras et une substance sirupeuse soluble dans l'éther, plus dense que l'eau qui forme un sel de zinc, exempt d'azote. Il ne se forme ni de la tyrosine, ni de la leucine, et l'odeur du scatol apparaît dans le quatrième mois.

M. W.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Dosage volumétrique du fluor ; par M. Samuel L. PENFIELD (1).

L'auteur se base sur la décomposition du fluorure de silicium par l'eau, et il dose l'acide hydrofluosilicique formé, par une liqueur alcaline.

♣ Le dosage de l'acide hydrofluosilicique ne peut être direct, parce que lorsque celui-ci est neutralisé, on constate que la liqueur redevient peu à peu acide.

L'auteur propose alors de faire agir l'acide hydrofluosilicique sur un sel neutre (chlorure de baryum ou de potassium), ce qui donne un fluosilicate insoluble, qui ne gêne en rien la réaction et de l'acide chlorhydrique qu'on peut titrer immédiatement au moyen d'une liqueur alcaline.

(1) *Chemical News*, t. 39, p. 179.

L'opération se fait de la manière suivante :

Le fluorure, finement pulvérisé, est placé dans un ballon et mélangé, suivant sa richesse en silice, à une plus ou moins grande quantité de quartz destiné à diviser la masse et à fournir de la silice. On additionne ensuite le tout de 30 à 40 centimètres cubes d'acide sulfurique froid préalablement purifié par une courte ébullition.

On agite, puis on chauffe en faisant passer un courant d'air. Le mélange d'air et de fluorure de silicium passe dans un tube en U vide et refroidi qui condense l'acide sulfurique entraîné, puis dans deux flacons contenant une solution de chlorure de potassium additionnée de son volume d'alcool. La presque totalité de l'acide hydrofluosilicique se forme dans le premier flacon, le second n'en contient que des traces. La durée de l'opération est d'environ deux heures, et la quantité d'air nécessaire de 5 à 6 litres. Au bout de ce temps, on peut titrer acidimétriquement le contenu des flacons.

Pour doser le fluor dans un minerai contenant du chlore, on fera passer les gaz sur du sulfate de cuivre anhydre qui retiendra l'acide chlorhydrique et les traces d'acide sulfurique qui pourraient être entraînées.

CH. G.

Sur l'analyse des composés organiques renfermant du fluor et du bore ; par M. Fr. LANDOLPH (1).

Pour le dosage du carbone et de l'hydrogène de semblables combinaisons, il faut retenir l'acide borique par une colonne de chromate de plomb modérément chauffée.

Pour le dosage du bore et du fluor, on décompose la combinaison par une solution aqueuse de chlorure de calcium : il se précipite du fluorure de calcium et l'acide borique reste dissous ; on le transforme en borate de magnésium que l'on pèse. Pour cela, on précipite dans la liqueur filtrée l'excès de calcium par l'oxalate d'ammonium, puis l'on précipite l'acide borique par le chlorure de magnésium additionné de sel ammoniac et d'ammoniaque. On évapore à sec dans une capsule de platine, on calcine le résidu au rouge, puis on le lave à l'eau sur un filtre. Après incinération, on pèse le borate avec l'excès de magnésie, puis on

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1586.

le redissout dans l'acide chlorhydrique, et l'on dose la magnésie. Le poids de celle-ci retranché de la première pesée donne l'acide borique.

Il est nécessaire d'évaporer de nouveau les eaux de lavages, qui ont dissous un peu de borate, pour traiter le résidu de la même manière.

ED. W.

**Sur un nouveau procédé d'analyse spectroscopique ;
par M. HERMANN W. VOGEL (1).**

L'auteur commence par recommander l'emploi de la flamme d'hydrogène dans l'analyse spectroscopique. Les chimistes qui n'auraient pas à leur disposition des becs Bunsen pourront se servir avec avantage de cette flamme, qui est très chaude, et surtout ne donne aucune raie dans le spectre. Quelquefois seulement on observe une très faible lueur verdâtre.

Moyen de reconnaître le cobalt, en présence du fer et du nickel. — Lorsque les sels de cobalt, en solution alcoolique, sont traités par le sulfocyanure de potassium, cette solution devient bleue et fournit un beau spectre d'absorption, composé d'une forte bande s'étendant de la raie $B^{3/4}C$ jusque vers la raie D de Fraunhofer, et d'une raie plus faible, voisine de D, qui se confond avec la ligne δ visible dans le spectre atmosphérique par les temps humides.

L'auteur rappelle ensuite que, d'après Zimmermann, le sulfocyanure de fer est précipité par le carbonate sodique en présence des sulfocyanures de cobalt et de nickel. Se fondant sur ces observations, il est arrivé à reconnaître d'une manière certaine le cobalt en présence du fer et du nickel.

On prend une solution contenant le fer à l'état d'oxyde, on y ajoute un excès de sulfocyanure d'ammonium, puis du carbonate sodique jusqu'à ce que la solution, de rouge qu'elle était, soit devenue couleur de rouille ; on filtre, et on traite la liqueur filtrée par un mélange à parties égales d'alcool amylique et d'éther.

Par ce moyen, on sépare le sulfocyanure de cobalt. La liqueur contenant ce dernier sel est nettement bleue : s'il y a du nickel en présence, elle présente une teinte verte. Dans ce cas, on recon-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2313.

naît facilement le cobalt au moyen de la raie d'absorption si marquée qui existe entre les raies C et D de Fraunhofer.

La solution de sulfocyanure de cobalt dans l'éther donne exactement les mêmes raies; par contre, la solution aqueuse de ce sel ne fournit aucune raie, mais seulement une bande assez large et sombre dans le vert.

La solution de sulfocyanure de nickel ne fournit également aucune raie. On n'observe qu'une diminution d'intensité dans le rouge et dans le violet.

W. G.

Sur le dosage du chrome; par M. Th. WILM (1).

Lorsqu'on dose le chrome en précipitant ce métal sous forme d'hydrate chromique par l'ammoniaque ou par le sulfure ammonique, on obtient toujours un poids d'oxyde calciné beaucoup trop fort.

La cause de cette erreur a déjà été attribuée par Souchay (2) à l'attaque du verre par la solution alcaline; le procédé, en effet, est exact si l'on ne fait usage que de vases de platine.

L'auteur a reconnu que c'est bien là la cause réelle, mais il a reconnu, en outre, que c'est la chaux du verre qui joue le rôle principal: elle est entraînée dans la précipitation de l'hydrate chromique, et lorsqu'on soumet ensuite celui-ci à la calcination, il s'oxyde partiellement et donne du chromate en calcium.

On s'en assure facilement en traitant l'oxyde calciné par l'eau bouillante. Il est impossible, par les lavages, d'enlever la chaux précipitée avec l'hydrate chromique.

ED. W.

Sur la détermination de l'oxygène dissous dans l'eau; par MM. F. TIEMANN et PREUSSE (3), et sur la recherche des matières organiques dans l'eau; par les mêmes (4).

Les auteurs passent en revue dans ces deux mémoires, que nous ne pouvons que signaler à l'attention du lecteur, les différentes méthodes proposées pour le dosage de l'oxygène dans

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2223.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1865.

(3) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1768 à 1789.

(4) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1906 à 1924.

l'eau et pour la caractérisation des matières organiques. Chaque méthode est accompagnée d'un examen critique.

Dans le premier mémoire, les auteurs examinent : la méthode gazométrique de M. Bunsen ; la méthode de MM. Schutzenberger et Risler, fondée sur l'emploi de l'hydrosulfite de sodium ; enfin, celle de M. Mohr, qui consiste à absorber l'oxygène dissous par un sel ferreux, et à doser par le permanganate l'excès de ce dernier. La comparaison des résultats fournis par ces trois méthodes montre que celle de MM. Schutzenberger et Risler conduit à des résultats qui ne diffèrent pas sensiblement de ceux que donne la méthode gazométrique. La méthode de M. Mohr fournit, par contre, des résultats beaucoup trop faibles.

L'examen des procédés recommandés pour la détermination des matières organiques dans les eaux, a conduit à cette conclusion qu'aucun d'entre eux ne peut fournir en réalité des résultats satisfaisants.

ED. W.

Sur le dosage des matières organiques des eaux naturelles ;
par M. G. LECHARTIER (1).

L'analyse des matières organiques contenues dans les eaux est fort difficile. La méthode qui, selon l'auteur, fournit les meilleurs résultats est celle qui a été proposée par M. Frankland : elle consiste à doser le carbone et l'azote de ces matières organiques.

On détermine séparément les proportions d'azote existant en dissolution, soit à l'état de sel ammoniacal, soit à l'état de nitrates ; on dose la totalité de l'azote et par différence on obtient le poids de l'azote qui fait partie intégrante des matières organiques.

Le dosage de la totalité de l'azote s'effectue sur le résidu de l'évaporation de l'eau par le procédé en usage pour l'analyse des matières azotées ; seulement on a recours à la trompe de Sprengel pour faire le vide dans le tube à combustion et pour extraire l'acide carbonique et l'azote qui prennent naissance. Une des difficultés de cette opération consiste à décomposer les carbonates en dissolution pour pouvoir effectuer l'évaporation sans perte d'azote.

Pour la décomposition des carbonates, M. Frankland fait usage

(1) *Comptes rendus*, t. 89, p. 231.

d'une solution d'acide sulfureux, mais M. Lechartier a constaté que l'acide sulfureux agissant comme réducteur sur les nitrates, il est impossible d'évaporer une eau contenant ces deux corps sans qu'il se produise une perte très sensible en azote.

Il n'est pas possible, en employant un excès considérable d'acide sulfureux, de décomposer la totalité des nitrates.

D'autre part, quand on évapore à siccité une eau qui contient à la fois des carbonates et des sels ammoniacaux, il se produit une perte d'azote.

En présence de ces faits, l'auteur a renoncé au dosage direct de la totalité de l'azote, et il résout la question en dosant la somme de l'azote nitrique et de l'azote organique, après avoir éliminé l'azote ammoniacal. Le dosage direct de l'azote nitrique permet d'obtenir par différence le poids de l'azote organique.

Pour éliminer l'azote ammoniacal, il suffit d'évaporer l'eau dans une capsule en porcelaine, chauffée au bain-marie avec de la magnésie purifiée et d'agiter de temps en temps. L'évaporation peut être poussée jusqu'à dessiccation du résidu, sans qu'il y ait décomposition des matières organiques azotées, comme le prouvent les expériences faites par l'auteur avec l'urée et le sulfate d'ammoniaque. Le seul inconvénient que l'on rencontre vient de ce qu'il faut faire une opération spéciale pour doser le carbone des matières organiques, après avoir décomposé les carbonates par l'ébullition avec une solution d'acide sulfureux. T. S.

Sur le dosage de l'urée ; par M. C. MÉHU (1).

On utilise fréquemment, comme moyen de dosage de l'urée, la mesure du volume de l'azote dégagé de ce corps par l'hypobromite de sodium. Ce corps décompose presque instantanément l'urée à froid ; mais l'expérience a démontré que le rendement d'azote est inférieur d'environ 8 % au volume prévu par le calcul.

De nombreuses observations ont conduit l'auteur à penser que les urines des diabétiques donnaient un rendement d'azote plus complet que les urines non chargées de glucose. Il a donc été amené à comparer les rendements d'azote de deux solutions, con-

(1) *Comptes rendus*, t. 89, p. 175 et 486.

tenant rigoureusement le même poids d'urée sous le même volume de liquide, l'une d'elles préparée avec de l'eau pure, l'autre avec de l'eau chargée de glucose ou de sucre de canne. Constamment la solution d'urée sucrée, fournit un rendement d'azote plus élevé de $\frac{1}{14}$ que la solution non sucrée. Constamment, de la solution sucrée il se dégage un volume d'azote en parfait accord avec la théorie, tandis que la solution non sucrée produit un volume d'azote inférieur d'environ 8 %, toutes les corrections de température et de pression étant faites.

Il s'ensuit donc que, pour obtenir à froid tout l'azote de l'urée qu'une urine renferme, il faut préalablement ajouter du sucre à un volume déterminé de cette urine, avant de faire réagir sur elle l'hypobromite de sodium. Un grand excès de sucre est d'ailleurs sans inconvénient, puisque le mélange de l'hypobromite et d'une solution de sucre ne donne lieu à aucun dégagement de gaz.

Cette dernière conclusion de l'auteur a été contredite par M. G. Esbach (*Comptes rendus.*, t. 89, p. 417) qui prétend que l'hypobromite de sodium, ajouté à une solution de glucose, détermine une réaction énergique, laquelle se manifeste par un dégagement de gaz plus ou moins abondant suivant le titre ou la quantité de la solution. M. Esbach conclut donc que ce n'est pas l'urée qui fournit l'excès de gaz constaté dans les expériences précédentes, mais bien le sucre lui-même.

M. Méhu répond à ces assertions en soutenant qu'en présence du sucre pur (il convient d'employer le sucre de canne qu'il est toujours facile de se procurer dans un état de pureté satisfaisant) l'hypobromite de sodium dégage tout l'azote de l'urée et rien de plus. En faisant réagir l'hypobromite alcalin sur une solution contenant jusqu'à 15 grammes de sucre pur par décigramme d'urée, il n'a obtenu dans aucun cas un volume d'azote supérieur à celui que fait prévoir la théorie. D'autre part, il a fait réagir une solution d'hypobromite (contenant 100^{cc} de soude caustique [de densité 1,33], 100^{cc} d'eau distillée et 10^{cc} de brome) sur des solutions concentrées et récemment bouillies de sucre de canne, de glucose, de lactose, dans un parfait état de pureté et dans aucun cas, il n'a constaté de dégagement de gaz. Le poids de sucre employé variait de 1 gramme à 15 grammes pour 15^{cc} de réactif.

Il est vrai que certains glucoses, particulièrement celui qu'on extrait de l'urine des diabétiques, ainsi que le miel brut, donnent

de l'azote dans l'uréomètre, proportionnellement au poids de matière employé. Mais il suffit de chauffer ces produits impurs avec un alcali fixe pour en dégager de l'ammoniaque, preuve évidente qu'ils contiennent des corps azotés. T. S.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur le bronze de tungstène; par MM. J. PHILIPP
et P. SCHWEBEL (1).

Lorsqu'on réduit le tungstate de sodium fondu par l'hydrogène, on obtient une belle combinaison que son aspect a fait nommer bronze de tungstène et qui constitue, d'après Malaguti, un tungstate tungsto-sodique $TuO^4Na^2 + TuO^3TuO^2$. Ce corps résiste aux agents les plus énergiques, sauf l'acide fluorhydrique, et cette circonstance rend son analyse très difficile. Néanmoins, il est une réaction, produite par un agent en apparence peu énergique, qui en permet facilement l'attaque. Lorsqu'on chauffe le bronze de tungstène avec une solution d'acétate d'argent, ou mieux avec une solution ammoniacale de nitrate d'argent, il se sépare de l'argent métallique et il reste du tungstate de sodium en dissolution. La quantité d'argent réduit correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour l'oxydation complète du composé. La formule $TuO^4Na^2.Tu^2O^5$ exigerait la réduction de 29,11 % d'argent; or, la quantité obtenue est de 43 %, quantité exigée par la formule du tungstite TuO^3Na^2 (théorie, 42,35 %). Les quantités de sodium et d'acide tungstique trouvées après l'oxydation correspondent également à cette dernière formule, qui exprime donc la composition du bronze de tungstène (ce corps ressemble, du reste, en tous points au tungstate acide connu $Tu^2O^5Na^2$).

Le bronze de tungstène agit également comme réducteur sur les solutions alcalines de cuivre et de mercure. ED. W.

Sur la rétrogradation des superphosphates; par M. H. JOULIE (2).

1° Les superphosphates, même très chargés de fer et d'alumine, lorsqu'ils ont été préparés avec une quantité suffisante

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2284.

(2) *Comptes rendus*, t. 88, p. 1324.

d'acide, ne subissent pas la rétrogradation de l'acide phosphorique *assimilable* (soluble dans le citrate d'ammoniaque alcalin); mais ils restent le plus souvent à l'état de pâte molle et élastique impropre à l'épandage.

2° Lorsque la dose d'acide a été réduite et que, par suite, l'attaque est incomplète, la masse se dessèche mieux; mais l'acide phosphorique assimilable subit une rétrogradation par suite de l'action des sesquioxides sur les phosphates mono- et bicalciques primitivement formés, d'où résultent des phosphates de fer et d'alumine et du *phosphate tricalcique*, beaucoup moins soluble dans le citrate que ses générateurs.

3° L'addition aux superphosphates de craie ou de plâtre contenant du carbonate de chaux, dans le but de les sécher, détermine immédiatement le même phénomène, dont l'intensité s'accroît ensuite avec le temps.

T. S.

Sur la triméthylamine commerciale; par MM. E. DUVILLIER et A. BUISINE (1).

La triméthylamine, qu'on trouve actuellement dans le commerce et qu'on obtient (*Bull. Soc. chim.*, t. 37, p. 148) par la calcination en vase clos des vinasses de mélasses de betteraves, est loin d'être un produit simple, comme l'admet M. Vincent, qui a décrit ce produit comme de la triméthylamine pure et dans lequel, dit-il, il lui a été impossible de déceler la présence des autres méthylamines (t. 37, p. 151).

Les auteurs ont trouvé, au contraire, que ce produit est très complexe et, en le traitant par l'éther oxalique, ils sont parvenus à en retirer un certain nombre de bases. La triméthylamine n'y existe qu'en très faible quantité, 5 à 10 %. La diméthylamine y domine; il y en a environ 50 %. Puis viennent, pour le reste, les monométhylamine, monopropylamine et mono-isobutylamine, qui paraissent être en quantités à peu près égales.

T. S.

Sur la calcination des vinasses de betteraves; par M. C. VINCENT (2).

En 1877, au début des essais de distillation des vinasses en vases clos, on opérait sur des vinasses concentrées à 35-36°Bé,

(1) *Comptes rendus*, t. 89, p. 48.

(2) *Comptes rendus*, t. 89, p. 238.

et l'on obtenait des sels ammoniacaux mélangés de sels de triméthylamine (t. 27, p. 148). Plus tard, le degré de la concentration de la vinasse avant la calcination ayant été augmenté, une perturbation complète a été aussitôt apportée dans la nature des produits pyrogénés.

Si l'on opère avec de la vinasse de plus en plus concentrée, on obtient de l'ammoniaque en plus grande abondance et une proportion de plus en plus faible de triméthylamine, celle-ci faisant place à la diméthylamine et à la monométhylamine.

Ainsi, avec de la vinasse à 41°Bé, on obtient, après l'ammoniaque, de la diméthylamine comme matière dominante, presque pas de triméthylamine et de la monométhylamine en assez forte proportion.

Il est probable que la proportion moindre d'eau que contient la vinasse plus concentrée permet à la température de s'élever davantage pendant la décomposition pyrogénée et de changer ainsi les conditions d'équilibre entre les divers éléments. D'ailleurs, les vinasses ne donnent pas des produits identiques dans les diverses campagnes sucrières; les nitriles et l'alcool méthylique signalés par l'auteur (t. 31, p. 156) sont les éléments les plus variables.

L'auteur explique ainsi les différences entre les résultats signalés par MM. Duvillier et Buisine dans la note précédente et ceux qu'il avait annoncés auparavant.

T. S.

Recherches sur les substances explosives; par MM. NOBLE et F.-A. ABEL (1).

Les auteurs ont montré dans un premier travail (t. 22, p. 474) qu'il existe de l'hyposulfite de potassium en quantité notable dans le résidu solide de la combustion de la poudre avant l'ouverture du vase où l'explosion a lieu. Dans un nouveau mémoire, ils confirment ce fait et considèrent cet hyposulfite comme un des produits invariables et des plus importants de l'explosion de la poudre en vase clos: il s'y trouverait à la dose de 5 à 8 %.

Un examen comparatif du poids de l'oxygène trouvé dans la poudre et de celui qui existe dans les produits après l'explosion semble démontrer qu'il y a dans ceux-ci un excès appréciable

(1) *Comptes rendus*, t. 89, p. 155.

d'oxygène. De là, on pourrait conclure qu'une portion de l'hypo-sulfite trouvé doit être attribuée à l'oxydation du monosulfure après son retrait du vase d'explosion (1). T. S.

**Sur la décomposition du coton-poudre en vase clos ;
par MM. SARRAU et VIEILLE. (2).**

Le coton-poudre employé provenait de l'usine du Moulin-Blanc et avait pour composition :

Carbone.....	24,0
Azote.....	12,7
Oxygène.....	55,6
Hydrogène.....	2,4
Résidu salin.....	2,4
Humidité.....	2,6

Il a été employé sous forme pulvérulente, et l'on a obtenu la déflagration en vase clos à l'aide d'un fil rougi par un courant électrique.

La chaleur de décomposition a été trouvée égale à 1045^{cal} par kilogramme de la substance sèche et la densité moyenne des produits de la décomposition était de 0,023, sous la pression de 250 kilogrammes environ.

La décomposition du coton-poudre donne lieu à des produits très simples et peu nombreux. Sous la pression la plus faible, les

(1) M. Berthelot, tout en rendant pleinement justice aux longues et consciencieuses recherches des auteurs, ne saurait admettre que l'hypo-sulfite puisse prendre naissance dans l'acte même de l'explosion. Il rappelle que la dose de ce sel, qui, dans les analyses des auteurs a varié de 3 à 34 centièmes du résidu solide, n'a été que de 5 à 8 centièmes quand l'échantillon a été soustrait rapidement au contact de l'air et est tombé à 4-6 centièmes lorsque le récipient de l'explosion a été rempli aussitôt avec de l'eau bouillie. En acceptant ces dernières proportions, il est porté à croire que l'hypo-sulfite observé est un produit secondaire, étranger à l'explosion même, et formé dans les récipients pendant le refroidissement ; mais seulement après que la température est tombée au-dessous de 600° environ, puisque l'hypo-sulfite de potassium est entièrement détruit vers 550°, température fort inférieure à celle de l'explosion de la poudre. Une dose nouvelle et plus forte de cette substance pourrait prendre naissance ensuite, par l'action oxydante de l'air, comme les auteurs le reconnaissent d'ailleurs également. T. S.

(2) *Comptes rendus*, t. 89, p. 165.

expériences des auteurs peuvent se représenter sensiblement par la réaction suivante :-



mais, sous les pressions les plus fortes, il y a transformation d'une partie de l'acide carbonique en oxyde de carbone par quelque réaction qui réclamerait une étude plus spéciale et qui tend à rapprocher les volumes des deux gaz de l'égalité. T. S.

Sur les falsifications et l'examen chimique des cidres ;

par M. Charles GIRARD.

La consommation du cidre augmente chaque année. Elle était à Paris, en 1854, de 15 à 16000 hectolitres ; elle est actuellement de 50000 hectolitres environ.

Le cidre est soumis, comme le vin et les autres boissons fermentées, à une foule de falsifications et de fraudes.

Les fermiers de Basse-Normandie ajoutent généralement au cidre 1/4 d'eau pour le gros cidre, et dans les années de pénurie ils vont jusqu'au tiers.

Une autre pratique non moins employée consiste à ajouter à 1/3 de bon cidre pur, environ 2/3 d'eau, dans laquelle on a fait bouillir du houblon, du raisin ou de la betterave ; ce qui n'empêche pas un nouveau mouillage chez le débitant.

On augmente alors la quantité d'alcool soit par vinage direct, soit en ajoutant une proportion correspondante de principes sucrés, tels que mélasses, miel ou glucoses commerciaux.

Dans Paris, les poires sèches, les pommes avariées sont employées à fabriquer une boisson ou cidre de qualité inférieure, qu'on coupe avec le premier ou qu'on livre directement au consommateur. L'emploi de ces mauvais fruits et des substances étrangères : sirop de fécule, mélasse de betterave, etc. et l'addition d'une trop grande quantité d'eau ont pour effet de donner un produit difficile à conserver. C'est dans ces conditions surtout que la falsification s'exerce en vue de masquer la mauvaise qualité du cidre : aussi ajoute-t-on du bisulfite de chaux, des acides salicylique, benzoïque, qui empêchent les fermentations secondaires.

La céruse, la litharge, l'acétate de plomb s'emploient pour clarifier le cidre ou corriger son aigreur.

COMPOSITION DES CIDRES.

Le cidre est un liquide alcoolique fermenté, contenant outre les produits de la fermentation (alcool, glycérine, acides succinique, carbonique, etc.), de l'acide malique existant dans la pomme, des sels alcalins et calciques et des matières grasses et azotées.

M. Boussingault a trouvé dans un cidre obtenu en 1863, de ses cultures d'Alsace :

Alcool 7,1 % en volume, correspondant à	69 ^{gr} ,95
Sucre interverti	15 ,40
Glycérine et acide succinique.....	2 ,58
Acide carbonique.....	0 ,27
— malique.....	7 ,74
— acétique	Traces
Matières gommeuses.....	1 ,41
Potasse.....	1 ,55
Chaux, chlore, etc	0 ,20
Matières azotées.....	0 ,42
Eau.....	920 ,78

M. Rabot a obtenu, en analysant de bons cidres ordinaires après une année de conservation :

Alcool : centièmes en volume.....	5 à 6 %
Extrait par litre	30 ^{gr}
Cendres totales.....	2 ^{gr} ,80
— solubles dans l'eau.....	2 ^{gr} ,15

Au point de vue de la teneur en alcool on peut dire qu'en général le gros cidre donne de 5,5 à 6 % d'alcool en moyenne, et que le cidre de poiré peut même donner 10 %.

Afin d'avoir des documents plus complets, nous avons fait l'analyse d'une série d'échantillons de cidres authentiques qui nous ont été envoyés par M. Girardin, directeur de l'École supérieure des Sciences et des Lettres de Rouen.

Nous diviserons ces cidres en trois classes, suivant leur nature :

- 1° Cidres purs moyens ou bons cidres ordinaires ;
- 2° Cidres non complètement fermentés ;
- 3° Boissons vendues dans le pays de production.

Voici les moyennes des résultats analytiques que nous avons obtenus :

PAR LITRE.	BONS CIDRES ordinaires.	CIDRES incomplètement fermentés.	BOISSONS VENDUES dans le pays de production.
	1	2	3
Alcool, en volume.....	5,4 %	4,7 %	2,7 %
— en poids	40 ^{gr} ,00	43 ^{gr} ,43	20 ^{gr} ,90
Extrait à 100°.....	41 ,20	67 ,00	25 ,40
— dans le vide.....	49 ,30	77 ,60	31 ,20
Sucre.....	16 ,00	30 ,00	7 ,20
Cendres totales	2 ,85	2 ,66	1 ,17
— insolubles.....	0 ,31	0 ,45	0 ,13
Acidité naturelle (1).....	4 ,80	2 ,80	3 ,10
— après dessiccation dans le vide.....	2 ,60	1 ,70	1 ,50

(1) L'acidité a été déterminée au moyen d'une liqueur titrée de carbonate de sodium.

EXAMEN DES CIDRES COMMERCIAUX.

La composition moyenne du cidre pur ordinaire dont la fermentation a été complète est la suivante :

Alcool, en volume	5 à 6 %	} par litre.
Extrait à 100°.....	30 ^{gr}	
Cendres.....	2 ^{gr} ,8	

Par conséquent un liquide vendu sous le nom de cidre devra être considéré comme mouillé lorsque le taux de ses éléments constitutifs sera inférieur à :

Alcool, en volume	3 %	} par litre.
Extrait.....	18 ^{gr}	
Cendres.....	1 ^{gr} ,7	

Un tel produit, qui ne devra être vendu que sous le nom de *boisson*, correspond à un coupage par moitié environ des cidres purs avec de l'eau.

Recherche du glucose. — Pour découvrir, dans une boisson fermentée, l'addition de glucoses commerciaux, on se base sur ce fait que ces glucoses renferment des matières non fermentescibles, déviant à droite le plan de polarisation de la lumière. Voici la

méthode à suivre, qui est une modification de celle indiquée par Neubauer.

On commence par faire fermenter complètement le cidre, de manière à se débarrasser de la totalité du sucre interverti qui pourrait, en se dissolvant partiellement dans l'alcool pendant le traitement, donner des résultats erronés.

Le liquide fermenté est saturé par un excès de craie qui forme du malate de chaux, du succinate de chaux, etc. Tous ces sels calciques étant insolubles dans l'alcool absolu, on obtient, en traitant par ce dissolvant, une solution ne contenant d'autres matières actives que celles du glucose.

En évaporant l'alcool, reprenant par l'eau et décolorant par le charbon animal, on a, s'il y a eu addition de glucose, une solution déviant à droite le plan de la lumière polarisée, de plusieurs degrés du polarimètre.

Recherche de l'acide salicylique. — Le cidre traité par quelques gouttes d'acide sulfurique est agité avec de l'éther ou de l'alcool amylique : ces dissolvants s'emparent de l'acide salicylique et d'une petite quantité d'autres substances ; l'éther est décanté et évaporé spontanément ; le résidu repris par l'eau est additionné de perchlorure de fer étendu. Dans ces conditions l'acide salicylique donne naissance à une belle coloration violette caractéristique ; les autres matières dissoutes par l'éther ne présentent pas cette propriété.

Recherche de la nitrorhubarbe. — On trouve la nitrorhubarbe en ajoutant au cidre une petite quantité d'ammoniaque qui donne une coloration rouge violacé. Dans les mêmes conditions le cidre prend soit une coloration jaune, soit une coloration légèrement brunâtre. En agitant le cidre avec l'éther, on obtient une dissolution étherée jaune qui donne par évaporation lente de petits cristaux rouges de nitrorhubarbe.

Recherche des sulfites. — La recherche de l'acide sulfureux (ajouté généralement à l'état de bisulfite de chaux) pourra être effectuée en ajoutant 5 grammes d'acide sulfurique pur à 50^{cc} de cidre ; on fait ensuite barboter dans le mélange un courant d'air ou d'acide carbonique pur qui entraîne la totalité de l'acide sulfureux dans une solution titrée de chlorure de baryum mélangée d'eau iodée.

Le sulfate de baryte formé est pesé.

T. S.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'Imprimerie. — PAUL DUPONT. 41, rue J.-J.-Rousseau, 48, 11-80.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Action de la soude caustique sur la fonte ; par MM. H. BRUNCK et C. GRAEBE (1).

On sait que les vases de fonte sont peu à peu attaqués par la soude caustique, lorsqu'on l'y maintient en fusion pendant un certain temps. La composition du dépôt produit par cette attaque n'étant guère connue, les auteurs publient à ce sujet les observations suivantes. Les parois d'une chaudière, ayant subi pendant un temps prolongé l'action de la soude caustique en fusion, à la température du rouge sombre, avaient été profondément altérées ; la fonte s'était transformée en une masse friable, composée de petites paillettes cristallines. Débarrassés, par des lavages, de la soude caustique et des sels sodiques adhérents, ces cristaux présentent un éclat métallique prononcé et possèdent une couleur de bronze.

Vus au microscope, ils apparaissent transparents et colorés en jaune. Ils concordent, dans leur forme cristalline et leurs propriétés optiques, avec le fer oligiste, mais l'analyse leur assigne la composition d'un hydroxyde de fer, $\text{Fe}^2\text{O} \cdot \text{H}^2$. Leur densité, qui est de 2,91, les distingue de la goethite, dont le poids spécifique est de 4,0-4,4.

Le corps en question se dissout très lentement dans l'acide chlorhydrique froid, et rapidement dans l'acide chaud. Les acides sulfurique et azotique étendus, presque sans action à froid, le dissolvent lentement avec l'aide de la chaleur. Il se convertit par la calcination en un oxyde de fer presque noir. Les auteurs y ont constaté la présence d'une certaine quantité d'oxyde de manganèse.

H. D.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 725.

Sur quelques expériences de cours ; par MM. W. MERZ et W. WEITH (1).

De l'inflammabilité du sulfure de carbone. — Cette expérience se fait très commodément de la façon suivante : On introduit d'abord une baguette de verre chauffée, dans un verre contenant de l'éther, ce qui ne produit pas d'inflammation ; on plonge ensuite la même baguette dans du sulfure de carbone qui s'enflamme immédiatement.

On peut aussi montrer d'une façon apparente le soufre qui est mis en liberté pendant la combustion du sulfure de carbone. Il suffit de surmonter d'un tube effilé, un ballon dans lequel on fait bouillir du sulfure de carbone et de l'enflammer ; en recouvrant la flamme d'une assiette blanche, on voit se former des taches de soufre.

De la production du sulfure de fer. — On dispose le mélange de soufre pilé et de limaille de fer en tas sur une dalle en pierre, et l'on plonge dans le mélange une baguette de verre chauffée, il se manifeste aussitôt une réaction énergique très brillante.

Sur les taches de phosphore. — On sait que le phosphore d'hydrogène spontanément inflammable laisse déposer pendant sa combustion du phosphore amorphe qui se condense sur les parois du tube où se produit l'inflammation.

Les auteurs modifient cette expérience en enflammant du phosphore d'hydrogène à l'extrémité d'un tube effilé et en recevant la flamme sur une assiette blanche en porcelaine ; le phosphore se dépose sur l'assiette en produisant une tache allant du rouge orangé au rouge-brun.

H. G.

Sur une combinaison du pentachlorure d'antimoine avec le perchlorure de phosphore ; par M. H. KÖHLER (2).

Par la réaction du pentachlorure de phosphore sur le beurre d'antimoine, M. Weber a obtenu le *pentachlorure double d'antimoine et de phosphore*, qu'il a décrit comme une masse spongieuse volatile, infusible et très hygroscopique. L'auteur est par-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 718.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 875.

venu à préparer le même corps dans un état de pureté complet, et cristallisé. On prend une molécule de trichlorure de phosphore, et on l'étend de cinq fois son volume de chloroforme. La solution est introduite dans un petit matras qui porte un entonnoir à robinet et un tube se rendant à un réfrigérant à reflux. Au moyen de l'entonnoir, on fait arriver sur le chlorure de phosphore deux molécules de chlorure d'antimoine également étendu de cinq fois son poids de chloroforme, en refroidissant énergiquement. Il se dégage de la chaleur, et la combinaison formée se précipite, insoluble dans le chloroforme. On achève la réaction en chauffant quelque temps au bain-marie; on filtre à la trompe et on lave plusieurs fois au chloroforme. La substance, égouttée sur du papier à filtre, puis séchée au bain-marie dans un courant d'acide carbonique, est une poudre blanche, sèche, fumant à l'air comme le pentachlorure de phosphore, et déliquescente. Elle se produit d'après la réaction :



Sous l'influence de la chaleur, elle se volatilise en se dissociant partiellement : il se répand une odeur de chlore et le produit sublimé contient de l'acide phosphoreux.

V. P.

Sur quelques dichromates; par MM. K. PREIS et B. RAYMAN (1).

Comme contrôle des recherches de Schulerud, de Bahr et de Zettnow, les auteurs ont préparé les sels suivants :

Dichromate de baryum $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ba}$. — Ce sel a été préparé en dissolvant du chromate neutre de baryum dans de l'acide chromique concentré en excès et à chaud. Par refroidissement, il se dépose une poudre d'un brun jaune, formée d'aiguilles microscopiques, qu'on sèche sur une plaque poreuse et qui ont la composition indiquée. Ce sel anhydre est décomposable par l'eau en chromate neutre et acide chromique.

Sel hydraté $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. — C'est le sel de Bahr et Zettnow ; il se dépose par évaporation des eaux-mères qui renfermaient pour 339,7 grammes d'acide chromique, 205,7 grammes

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 340.

d'eau et 3,4 grammes de sel barytique anhydre. Ce sel est en tables orthorhombiques. L'eau le décompose comme le précédent.

Dichromate de strontium $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Sr} + 3\text{H}^2\text{O}$. — Cristaux d'un rouge foncé, obtenus en évaporant sur l'acide sulfurique une solution de chromate de strontium dans l'acide chromique.

Dans certains cas, avec un excès d'acide chromique, on obtient des cristaux d'un rouge grenat, ayant la composition du trichromate de strontium $\text{Cr}^3\text{O}^{10}\text{Sr} + 3\text{H}^2\text{O}$.

Dichromate de plomb $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Pb}$. — S'obtient en fines aiguilles par le refroidissement d'une solution bouillante de chromate de plomb dans l'acide chromique concentré. C'est une poudre rouge brique, décomposable par l'eau en chromate neutre et acide libre.

Des eaux-mères on peut encore tirer un sel hydraté dont la formule approche de $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Pb} + 2\text{H}^2\text{O}$. A. E.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les combinaisons dérivées de l'acétone par l'action de CyK , CyKS , H^2O et HCl ; par M. F. URECH (1).

L'auteur a décrit précédemment (*Bull. Soc. Chim.* t. 30, p. 351, 1878) un corps possédant la composition élémentaire $\text{C}^3\text{H}^7\text{AzO}^2\text{S}$, appelé à cause de son mode de formation acétonylsulfocarbaminat. En chauffant ce corps avec un sel de plomb, on obtient un dépôt de sulfure de plomb, le soufre étant remplacé par un atome d'oxygène; le corps qui prend naissance constitue l'acétonylcarbaminat fusible à $75^\circ, 5-76^\circ$, et non à 73° , comme l'avait indiqué l'auteur dans son premier mémoire. Ce corps a pour formule $\text{C}^3\text{H}^7\text{AzO}^3$; une fois fondu, il présente le phénomène de la surfusion et ne se solidifie plus qu'à 72° .

L'acétonylcarbaminat chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, subit un dédoublement analogue à l'acétonylsulfocarbaminat : on obtient de l'acide carbonique, de l'acide acétonique et du chlorhydrate d'ammoniaque. L'eau de baryte agit comme

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 485.

l'acide chlorhydrique, en produisant de l'ammoniaque avec du carbonate et de l'acétonate de baryum.

Action de l'oxyde d'argent humide sur l'acétonylcarbaminat.

— L'oxyde d'argent humide se dissout dans une solution aqueuse d'acétonylcarbaminat ; après la saturation, il se dépose des cristaux, qui se redissolvent lorsqu'on chauffe la solution. On concentre la liqueur, qui laisse déposer par refroidissement des cristaux ayant pour composition $C^5H^6AgAzO^3$, l'argent remplaçant un atome d'hydrogène.

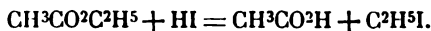
L'azotate d'argent forme avec l'acétonylcarbaminat une combinaison ayant pour composition $(C^5H^7AzO^3)^2AgAzO^3$. H. G.

Action de l'iodure d'éthyle sur l'éther iodacétique ;
par MM. L. ARONSTEIN et J.-M.-A. KRAMPS (1).

L'action de l'iodure d'éthyle sur l'éther iodacétique varie avec la température. A 200° , il se forme de l'éther acétique et de l'iodure d'éthylène :



A 230° , il se sépare de l'acide iodhydrique, qui réagit à son tour sur l'éther acétique :



Il se forme donc finalement de l'acide acétique. En même temps, les auteurs ont constaté la production d'un gaz brûlant avec une flamme éclairante non absorbable par le brome, ne donnant pas d'acétylure d'argent, en présence d'une solution ammoniacale d'un sel d'argent, présentant en un mot tous les caractères de l'hydrure d'éthyle. On peut expliquer sa formation par la réaction suivante :



La même réaction rend aussi bien compte de la manière dont l'iodure d'éthylène prend naissance. Ce dernier composé, ainsi que l'acide acétique, a été purifié et analysé.

En variant les conditions d'expérience, les auteurs sont arrivés à séparer les différentes phases de la réaction étudiée par eux.

W. G.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 489.

Sur une combinaison de l'éther avec le perchlorure de phosphore; par MM. C. LIEBERMANN et L. LANDSHOFF (1).

En abandonnant au repos pendant un jour un mélange d'éther absolu et de perchlorure de phosphore bien pulvérisé, il se sépare du liquide une grande quantité de belles écailles incolores, sans qu'il y ait dégagement de gaz. La nouvelle substance, un peu soluble dans l'éther est extrêmement avide d'humidité, et d'après cela a fourni à l'analyse des nombres assez discordants, qui n'ont pu permettre d'en établir la constitution.

Cette combinaison se décompose par l'eau avec violence sans qu'il y ait d'éther mis en liberté; il se forme principalement de l'acide phosphorique et de l'acide phosphovinique. Par la calcination on peut en retirer du trichlorure de phosphore, un peu d'oxychlorure, enfin une huile contenant du chlore et du carbone, et constituant un mélange de plusieurs produits difficiles à séparer.

V. P.

Sur l'iodopicate d'éthylène; par M. L.-W. ANDREWS (2).

L'iodopicate d'éthylène s'obtient en faisant réagir à une température de 75-80°, le picrate d'argent sur l'iodure d'éthylène en solution dans le chloroforme.

La réaction terminée, on décante la solution chloroformique du nouveau produit, on la lave avec de la lessive de soude, on la sèche sur du chlorure de calcium et on la laisse évaporer spontanément. On obtient ainsi de beaux cristaux jaunes d'*iodopicate d'éthylène* $C^2H^2(AzO^2)^3.O.C^2H^4I$. Ce corps, purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool, se présente sous la forme d'aiguilles incolores qui virent à l'orangé foncé sous l'influence de la lumière; il fond à 69°,5; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther froids, mais facilement soluble dans le chloroforme.

Le cyanure de potassium réagit à froid sur ce corps en produisant une matière colorante semblable au picrocyanate de potassium. L'ammoniaque donne un corps pulvérulent, jaune, sublimable, qui n'a pas encore été étudié.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 690.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 244.

En faisant réagir, à 100° pendant 5 heures, 2 molécules de picrate d'argent sur 1 molécule d'iodure d'éthylène, le produit principal de la réaction consiste en iodopicrate d'éthylène, mais il se forme en même temps un corps poisseux, assez soluble dans l'alcool, fusible à 78°. Ce corps est probablement du picrate d'éthylène ; mais cette hypothèse n'a pas encore été justifiée par l'analyse.

Ces mêmes réactions n'ont pas lieu avec le bromure d'éthylène, même à 130°. L'auteur se réserve l'étude de ces composés.

H. G.

Sur la mono- et la diméthyldioxéthylénamine ;
par **M. M.-F. MORLEY** (1).

M. Wurtz découvrit, il y a une vingtaine d'années, une série de bases en faisant réagir l'ammoniaque sur l'oxyde ou sur la chlorhydrine éthylénique. Cette réaction donne lieu à un mélange de trois bases appelées mono-, di-, trioxyéthylénamine. En remplaçant l'ammoniaque par la méthylamine, la triméthylamine ou toute autre amine, on obtient de nouvelles bases, dont quelques-unes sont identiques à des corps extraits de produits naturels. Telle est la névrine, que M. Baeyer a identifiée avec l'hydrate de triméthyloxéthylénammonium, dont l'honneur de la synthèse revient à M. Wurtz.

L'auteur décrit ici deux nouveaux corps appartenant à cette série de bases.

Monométhyldioxéthylénamine. — Elle s'obtient comme toutes ces bases en chauffant à 100° en vase clos, 17 grammes de chlorhydrine du glycol avec un excès d'une solution aqueuse de monométhylamine.

On sépare le chlorhydrate de méthylamine qui s'est formé en faisant bouillir le produit brut avec de l'oxyde d'argent. On évapore la liqueur filtrée, qui laisse un sirop incristallisable constituant le chlorhydrate de la nouvelle base, on dissout le chlorhydrate dans l'alcool et on ajoute du chlorure de platine qui forme un sel double, visqueux. On le reprend par l'eau et on le précipite lentement en ajoutant de petites portions d'alcool. En répétant cette opération deux ou trois fois, on obtient un sel orangé, cris-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 222.

tallisant en beaux prismes qui représentent le chloroplatinate de monométhyldioxéthylèneamine : $C^{10}H^{22}Az^2O^4.PtCl^6$.

Diméthyldioxéthylèneamine. — Ce corps se prépare exactement comme le précédent, en faisant réagir la chlorhydrine du glycol sur la diméthylamine.

Le chlorhydrate de la base est sirupeux; purifié comme le précédent par une précipitation lente par l'alcool, il constitue de petits cristaux jaunes, ayant pour composition $C^{12}H^{32}Az^2O^4.PtCl^6$.

H. G.

Sur l'oxydation du benzoylcarbinol et de l'acétylcarbinol :
par MM. A. BREUER et Th. ZINCKE (1).

Le benzoylcarbinol, $C^6H^5-CO-CH^2OH$, possède des propriétés réductrices très prononcées, qui le rapprochent, sous ce rapport, des aldéhydes. C'est ainsi qu'il réduit énergiquement, même à la température ordinaire, la solution argentique ammoniacale, la liqueur de Fehling, le sulfate de cuivre en présence de la potasse. La réaction, assez complexe, donne lieu à la formation d'aldéhyde benzoïque et d'acide benzoïque dans le cas de l'azotate d'argent. La réduction du sulfate de cuivre fournit de l'acide phénylglycolique. Ce fait avait été constaté dans des recherches antérieures des auteurs; ils ont repris leurs expériences sur ce sujet et les ont étendues à l'oxydation de l'acétylcarbinol.

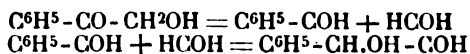
Oxydation du benzoylcarbinol. — Le carbinol, dissous dans 60-80 parties d'eau, a été additionné de lessive de soude, puis traité par une solution de sulfate de cuivre aussi longtemps qu'il se produisait un précipité d'oxydure de cuivre. La liqueur étant ensuite filtrée, puis acidulée par l'acide sulfurique, est reprise par l'éther; par évaporation du liquide éthéré, on obtient une masse huileuse emprisonnant des particules solides, qui, séparées par addition d'un peu d'eau froide, présentent les caractères de l'acide benzoïque. La liqueur aqueuse débarrassée de l'acide benzoïque par filtration, puis évaporée, fournit un sirop acide qui cristallise peu à peu sur l'acide sulfurique. En redissolvant dans l'eau les cristaux bien exprimés et évaporant la solution aqueuse, on obtient de petites tablettes quadratiques, fusibles à 115-118°, et présentant toutes les propriétés de l'acide phényl-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 635.

glycolique. Les auteurs ont d'ailleurs préparé l'éther méthylique de l'acide obtenu et l'ont identifié avec l'éther de l'acide phénylglycolique. L'éther formé fond à 47-49°, et non à 113-114°, comme l'indiquent différents auteurs.

Un troisième acide, l'acide benzoylformique, a été reconnu dans la substance huileuse qui adhère aux cristaux d'acide phénylglycolique.

Parmi les trois produits d'oxydation du benzoylcarbinol observés par les auteurs, c'est l'acide phénylglycolique qui se forme de préférence. La production des acides benzoïque et benzoylformique est toute prévue. Quant à celle de l'acide phénylglycolique, plus inattendue, les auteurs l'expliquent par les deux réactions suivantes :



L'aldéhyde phénylglycolique formée est ensuite oxydée par l'oxyde de cuivre. On voit que, dans l'hypothèse précédente, l'aldéhyde formique agit comme l'acide cyanhydrique dans la formation des acides hydroxylés.

Oxydation de l'acétylcarbinol. — Cette oxydation a fourni des résultats analogues à ceux qu'on vient de mentionner : l'acétylcarbinol se transforme en acide lactique ordinaire, en ne donnant que des traces d'acide pyrotartrique.

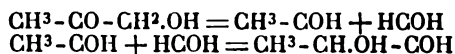
L'acétylcarbinol ne pouvant s'obtenir à l'état de liberté, les auteurs ont employé son éther acétique qu'ils préparent comme il suit. On chauffe 8 parties d'acétate de potassium déshydraté avec 20 parties d'alcool, puis on ajoute lentement à la liqueur chaude 5 parties de monochloracétone. On active la réaction, assez rapide d'ailleurs, en chauffant au réfrigérant ascendant, puis on distille une partie de l'alcool et on extrait par l'éther le résidu étendu d'eau. L'éther abandonne, par évaporation, un liquide huileux brun qu'on distille dans le vide pour le fractionner ensuite ; on recueille à part les fractions passant entre 171 et 175°.

L'acétylcarbinol acétique, décrit par M. Henry, constitue un liquide incolore, bouillant à 172-172°,5 et se colorant peu à peu en jaune. Les auteurs ont préparé de la même manière l'éther benzoïque de l'acétylcarbinol. Ainsi obtenu, il forme un liquide jaunâtre, à odeur aromatique, bouillant à 263-264° avec décomposition partielle. L'analyse a montré que ce produit n'était pas

pur. Lorsqu'on le conserve pendant quelque temps, le liquide se prend en une masse cristalline formée de longues aiguilles épaisses, incolores, fusibles à 23,5-24°, facilement solubles dans l'éther, dans l'alcool, etc., peu solubles dans l'eau froide. L'oxydation n'a été effectuée qu'avec l'éther acétique de l'acétylcarbinol.

L'éther dissous dans 20 parties d'eau, a été additionné de 6 molécules de soude caustique pour 1 molécule d'éther, puis traité par 2 molécules de sulfate de cuivre, au bain-marie. La réaction achevée, la liqueur est décolorée au noir animal, puis évaporée avec un excès d'acide chlorhydrique; on extrait le résidu par l'alcool étheré et on sature la solution acide par l'oxyde de zinc après en avoir chassé l'alcool. Le sel de zinc, ainsi obtenu et purifié, est identique avec le lactate de zinc ordinaire. Les auteurs ont en outre préparé le sel calcique.

D'après ce qui précède, l'acétylcarbinol se comporte à l'oxydation comme le benzoylcarbinol; il se convertit en acide lactique de fermentation selon les réactions



L'aldéhyde ainsi formée est oxydée en acide par l'oxyde de cuivre.

Outre l'acide lactique, il se forme probablement aussi de l'acide pyrotartrique. Il est probable, selon les auteurs, que tous les composés renfermant le groupe $\text{CO-CH}^2\text{OH}$, se comportent vis-à-vis du sulfate de cuivre, en présence des alcalis, comme le font le benzoylcarbinol et l'acétylcarbinol.

H. D.

Action de l'argent divisé sur l'éther bromobutyrique ;
par MM. C. HELL et O. MÜHLHÄUSER (1).

Le mélange d'argent réduit de son chlorure, et d'éther monobromobutyrique, fut chauffé à 150-160°, partie au réfrigérant ascendant, partie en tubes scellés. La réaction terminée, on sépara par distillation les produits bouillant au-dessous de 140°, qui étaient formés d'éther butyrique, d'alcool éthylique et de bromure d'éthyle, et sur la formation desquels on reviendra. Le résidu fut dissous dans l'éther, pour séparer le bromure d'argent; l'éther fut distillé, enfin le résidu soumis à la distillation fractionnée.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 473.

De 156 à 160°, il passe une assez forte proportion de monochlorobutyrate d'éthyle étranger à la réaction, provenant de l'argent employé, qui, précipité au moyen du zinc, contenait du chlorure de zinc basique qu'on n'avait pu enlever par lavages.

De 245 à 247°, on isola une assez grande quantité d'un produit qui se décompose peu à peu par des distillations répétées. C'est un éther éthyl-subérique, huileux, incolore, réfringent, d'une odeur étherée assez agréable. Sa densité est à peu près celle de l'eau : 1,0108 à 0°, 0,9916 à 21°.

Ce n'est pas un corps unique, ainsi que le montre la recherche suivante, mais un mélange d'éthers isomériques qui se distinguent les uns des autres par leurs différentes facilités de saponification.

Par la potasse alcoolique, après un long contact de l'alcali, distillation de l'éther non saponifié, et décomposition par SO_4H^2 , on obtient, outre un acide qui distille avec la vapeur d'eau, des produits sirupeux incristallisables, colorés en brun.

Par la potasse et la soude aqueuses, on n'obtient pas de meilleurs résultats.

La saponification au moyen de l'acide bromhydrique marche assez bien; elle s'effectue en maintenant en tubes scellés, au bain-marie l'éther avec 4 ou 5 fois son volume d'acide bromhydrique en solution aqueuse, d'une densité de 1,65, et agitant fréquemment.

La saponification par ce moyen n'est pas complète, mais elle donne des produits plus purs que ceux qu'on obtient en opérant à une plus haute température. On neutralise le contenu des tubes par le carbonate de sodium, et on distille pour chasser l'éther non saponifié. On décompose par l'acide sulfurique et on distille. On obtient ainsi : 1° un acide huileux incristallisable passant avec la vapeur d'eau; 2° un résidu solide non volatil, qu'on purifie par des cristallisations dans l'eau bouillante.

Ce résidu est formé de deux acides qu'on peut séparer grâce à leur différence de solubilité dans l'eau; par refroidissement de la dissolution chaude, il se précipite en premier un acide peu soluble dans l'eau froide, fondant à 170-180°; l'eau-mère évaporée fournit un second acide fusible à 110-125°.

Enfin, dans la portion bouillant à 290° se trouve un acide jaune à consistance de miel, incristallisable, qui est un *acide oxysubérique*, dont le sel d'argent est blanc, et décomposable à 160° par l'acide iodhydrique en excès.

La réaction de l'argent divisé sur l'éther monobromobutyrique est, d'après ces résultats, identique à celle de l'argent sur les produits de substitution monobromés de l'isobutyrate d'éthyle.

V. P.

Sur les acides $C_4H_7O_2$ provenant de l'acide bromobutyrique
par MM. C. NELL et O. MÜHLHÄUSER (1).

Dans la note précédente, les auteurs, en faisant réagir l'argent sur l'éther monobromobutyrique, ont obtenu trois acides isomériques, l'un volatil passant avec la vapeur d'eau ; le second, à point de fusion élevé, difficilement soluble, cristallisable ; le troisième, à point de fusion bas, facilement soluble, cristallisable.

L'*acide volatil* se prépare par distillation avec la vapeur d'eau, traitement du liquide distillé par l'éther, et distillation de celui-ci. C'est une huile légère et limpide, soluble dans l'alcool et dans l'éther, possédant la densité de l'eau, dans laquelle elle se dissout un peu. Le sel d'argent est un précipité blanc, floconneux, ayant la composition du *subérate d'argent*, et qui, chauffé, donne un sublimé huileux cristallisable, exhalant une odeur de saindoux. Les auteurs pensent que cet acide pourrait être l'acide isocrotonique, avec lequel il a beaucoup de ressemblance, et la démonstration de cette hypothèse fera l'objet d'un prochain travail.

La séparation des deux acides cristallisables obtenus par la même réaction se fait sans grandes difficultés en se basant soit sur la différence de solubilité dans l'eau de ces deux acides, soit sur celle de leurs sels de potassium.

L'*acide à point de fusion élevé* cristallise en aiguilles microscopiques incolores, en forme de plumes ; il fond à 184-185°, se solidifie par le refroidissement en une masse vitreuse qui passe au bout de peu de temps à l'état cristallin. Il se sublime en partie sans décomposition, en partie il se transforme en une huile qui est un anhydride. Il se dissout difficilement dans l'eau froide, très facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Le sel d'ammonium est stable, on peut l'évaporer au bain-marie sans décomposition. Par l'évaporation lente de sa dissolution, il donne de gros cristaux, probablement du sel acide. Le sel d'ar-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 479.

gent $C^8H^{12}O^4Ag^2$ est stable à la lumière. L'éther éthylique de cet acide n'est pas saponifiable par la potasse et l'est difficilement par BrH à 100° .

L'acide à point de fusion inférieur cristallise en gros cristaux bien définis fondant à 127° , qui, par la distillation, se changent en un anhydride huileux, avec développement d'une odeur d'acides gras. Il est assez soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. Le sel d'ammonium est beaucoup plus soluble que celui de l'acide précédent, et on ne l'obtient cristallisé qu'avec difficulté. Le sel d'argent $C^8H^{12}O^4Ag^2$ est sensible à la lumière.

L'éther éthylique de cet acide est difficilement saponifiable par les alcalis, il se saponifie facilement au contraire lorsqu'il est chauffé avec BrH concentré.

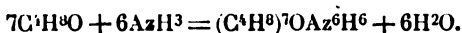
Ces deux acides, abstraction faite de l'acide huileux volatil à 100° , obtenus par l'action de l'argent sur le bromobutyrate d'éthyle ont la composition d'acides subériques et diffèrent entre eux comme les deux acides obtenus par la réaction correspondante sur l'éther isobutyrique monobromé.

V. P.

Sur quelques dérivés de l'aldéhyde isobutylique ;

par M. A. LIPP (1).

Par l'action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde isobutylique pure dissoute dans le double de son poids d'éther, il se produit un composé cristallisé $C^{22}H^{62}OAz^6$, et il se sépare de l'eau, d'après l'équation :



Les cristaux appartenant au système hexagonal fondent à $31-32^\circ$, en un liquide clair et incolore. Très faiblement solubles dans l'eau à laquelle ils donnent une réaction alcaline, ils se dissolvent facilement dans l'éther, dans l'alcool et dans l'éther de pétrole. Ils sont décomposés par les acides étendus en aldéhyde isobutylique et en sel d'ammonium correspondant à ces acides. Par la distillation, on obtient, à 150° , un liquide incolore, ammoniacal, bouillant à $145-147^\circ$ (715^{mm}), insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, et qui a pour composition $C^8H^{15}Az$.

L'auteur a étudié l'action de l'acide cyanhydrique aqueux sur

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 905.

cette combinaison ammoniacale ; il a obtenu ainsi trois produits : le *nitrile isovalérique amidé*, le *nitrile isovalérique imidé* et le *nitrile hydroxyisovalérique*.

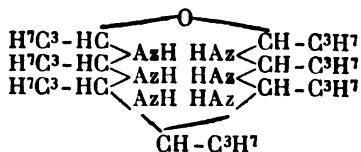
L'acide cyanhydrique (à 30 %) est ajouté à la combinaison ammoniacale d'aldéhyde isobutylique ; en refroidissant bien, on obtient une couche huileuse qui contient les trois nitriles. Cette couche, traitée par l'acide chlorhydrique à 5 %, fournit du *chlorhydrate de nitrile isovalérique amidé* insoluble dans l'éther, tandis que les autres nitriles ne sont pas attaqués et sont solubles dans l'éther.

Le chlorhydrate de nitrile isovalérique amidé reste comme résidu de l'épuisement par l'éther de la masse totale. Il est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu ; il donne, avec le chlorure de platine, une combinaison cristallisée en tables $(C^4H^8AzH^2CAzHCl)^3PtCl^4$. Traité par l'ammoniaque, il fournit le *nitrile isovalérique amidé* libre qu'on obtient par évaporation de sa solution dans l'éther. C'est une huile jaunâtre, à réaction alcaline, perdant constamment de l'ammoniaque et se transformant en nitrile isovalérique imidé.

Pour extraire les deux autres nitriles, on sèche parfaitement sur le chlorure de calcium l'éther séparé par filtration du chlorhydrate de nitrile amidé, et on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Le *chlorhydrate de nitrile isovalérique imidé* se précipite. Celui-ci se décompose par l'eau en acide chlorhydrique et en *nitrile isovalérique imidé* libre. On peut encore traiter le chlorure par l'ammoniaque aqueuse, épuiser par l'éther et évaporer la solution obtenue. C'est une huile cristallisable en partie après un long repos sur l'acide sulfurique ; les cristaux, groupés en aiguilles, fondent à 51°. L'huile, ainsi que les cristaux, ont pour composition $C^{10}H^{17}Az^3$; il y a, par conséquent, deux nitriles isovalériques imidés isomériques.

Enfin, la solution éthérée qui a fourni le nitrile isovalérique imidé, filtrée et évaporée, donne le *nitrile hydroxyisovalérique*, huile brune, décomposée par HCl à l'ébullition, en fournissant un acide hydroxyvalérianique.

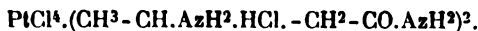
D'après ces résultats, l'auteur pense que la constitution du produit cristallisé obtenu par l'action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde isobutylique est la suivante :



V. P.

Amides et amides de l'acide β -oxybutyrique ;
par M. L. BALBIANO (1).

Lorsqu'on chauffe à 70-80°, en tubes scellés, pendant deux jours, l'éther β -chlorobutyrique avec neuf fois son volume d'alcool saturé de gaz ammoniac, il se sépare du sel ammoniac, et il reste dans la liqueur, après l'évaporation de l'alcool, une masse jaunâtre, gélatineuse, qui, redissoute dans l'alcool, fournit, avec de l'acide chlorhydrique et du chlorure de platine, un chloroplatinate de la formule :



Ce sel, qui se dépose d'une solution aqueuse en lamelles orangées, est peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. La potasse en sépare une base, la β -amidobutyramide, qui est un liquide sirupeux, très soluble dans l'eau et dans l'alcool chaud, très peu soluble dans l'éther. Par l'ébullition, sa solution aqueuse perd de l'ammoniaque.

En faisant bouillir la β -amidobutyramide avec de l'eau et de l'hydrate de plomb, on obtient un sel de plomb de l'acide β -amidobutyrique, qui se décompose sous l'influence de l'acide carbonique de l'air. Si l'on sépare le plomb par l'hydrogène sulfuré et si l'on concentre la liqueur, on a l'acide β -amidobutyrique en lamelles très déliquescentes.

Le chloroplatinate décrit plus haut, décomposé par le sel ammoniac, donne le chlorhydrate de la β -amidobutyramide, en une masse confusément cristallisée, dont on ne peut séparer la base par l'oxyde d'argent, parce que l'argent est ramené à l'état métallique.

L'amide qui vient d'être décrite ne se produit qu'en faible pro-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*. t. 12, p. 312.

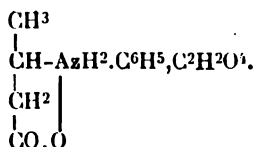
portion dans l'action de l'ammoniaque sur l'éther β -chlorobutyrique. La majeure partie du produit de la réaction est une résine jaune qui est enlevée par l'alcool dans le lavage du chloroplatinate, et qui n'a fourni aucun produit susceptible d'être analysé.

Si l'on fait bouillir pendant 6 ou 8 heures, au réfrigérant ascendant, l'éther β -chlorobutyrique avec 3 ou 4 molécules d'aniline, on obtient par le refroidissement une masse cristalline partiellement soluble dans l'éther. La partie insoluble dans l'éther se compose surtout de chlorhydrate d'aniline; traitée par l'eau, elle laisse un résidu qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, se présente en lamelles brillantes, incolores, grasses au toucher, qui sont le *chlorhydrate de la β -amidobutyranilide*.

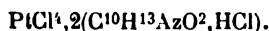


C'est un corps insoluble dans l'éther, très peu soluble dans l'eau bouillante, fondant à 206-207°.

La partie soluble dans l'éther est un liquide huileux qui, chauffé vers 190°, abandonne de l'éther β -chlorobutyrique et de l'aniline qui n'ont pas réagi. Le résidu, lavé à l'acide acétique étendu et à l'eau, est traité par une solution aqueuse, chaude et concentrée d'acide oxalique; il se dissout presque en entier, et la solution laisse déposer par l'évaporation de grands cristaux d'un oxalate assez soluble à chaud dans l'eau et dans l'alcool. Ce sel, purifié, fond à 137-139°, présente une réaction fortement acide et correspond à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{13} \cdot \text{AzO}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$. On peut l'envisager comme l'*oxalate d'une β -butyranilhétaïne* :



On peut séparer la base de ce corps en le traitant par l'hydrate de baryum et en refroidissant la masse; on en extrait par l'éther un corps à réaction neutre confusément cristallisé, qui fournit un *chlorhydrate*, ainsi qu'un *chloroplatinate* dont la formule est :



La base $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{AzO}^2$, chauffée 5 ou 6 heures avec une solution

concentrée de baryte, donne de l'acétate de baryum et des substances résineuses qu'on n'a pas pu étudier.

Dans la décomposition de l'oxalate par la baryte, il se produit en outre un sel de baryum cristallisable, qui se dépose en lamelles brillantes, et qui, séché à 100° et analysé, fournit des chiffres correspondant au sel de baryum d'un acide isomérique avec la base $C^{10}H^{13}AzO^2$. Cet acide cristallise en groupes d'aiguilles étoilées, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles à 127-128°. Cet isomère de la β -butyranilbétaine est l'acide β -anilbutyrique :

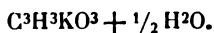


L'action de l'aniline sur l'éther β -chlorobutyrique fournit, outre les produits déjà décrits, une certaine quantité de résines, dont l'étude n'a pu être faite, et qui, traitées par l'eau de baryte, donnent de l'acétate de baryum en petite quantité. A. FB.

Sur l'acide oxyacrylique; par M. P. MELIKOFF (1).

L'acide acrylique se combine avec l'acide hypochloreux pour former l'acide monochlorolactique (t. 34, p. 369); ce dernier, traité par la potasse, fournit un acide possédant la même composition que l'acide pyruvique, et que l'auteur propose d'appeler acide oxyacrylique.

Pour le préparer, il traite l'acide chlorolactique en solution alcoolique étendue par la potasse alcoolique. Il obtient ainsi un sel bien défini ayant pour formule :



Chauffé ou traité par l'acide sulfurique concentré, ce sel prend feu et répand une odeur fortement empyreumatique. Il est soluble dans l'alcool chaud et commence déjà à se décomposer au-dessus de 80°.

Le sel d'argent $C^3H^3AgO^3$ est soluble dans l'eau chaude et cristallise sous forme de belles tables orthorhombiques transparentes. Il est assez stable à la lumière et ne subit un commencement de décomposition qu'au-dessus de 100°. Si l'on chauffe sa

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 13, p. 271.

solution aqueuse, il y a décomposition partielle et formation d'un miroir métallique. Chauffé à feu nu, il détone assez violemment.

Pour préparer l'acide libre, il faut, de préférence, employer le sel potassique; on le traite par une quantité déterminée d'acide sulfurique, après l'avoir dissous dans la plus petite quantité d'eau possible. On reprend par l'éther qu'on chasse ensuite. Il reste un liquide assez mobile doué d'une réaction acide énergique et possédant une odeur rappelant celle de certains acides gras. Chauffé, l'acide oxyacrylique émet des vapeurs qui irritent vivement les yeux. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le sel de calcium présente une particularité remarquable: il fixe deux molécules d'eau et se transforme en glycérate de calcium $(C^3H^5O^4)_2Ca + 2H^2O$.

En chauffant l'acide oxyacrylique avec de l'eau, on peut le transformer également en acide glycérique.

Si l'on traite l'acide oxyacrylique par l'acide chlorhydrique fumant, on le convertit en acide chlorolactique.

L'auteur fait remarquer en terminant que l'acide chlorolactique obtenu par lui en combinant les acides acrylique et hypochloreux était liquide, et qu'il n'a jamais pu l'obtenir à l'état cristallisé. En outre, il a observé une différence très intéressante entre ces deux modifications du même acide :

Si l'on traite par l'acide chlorhydrique saturé à 0°, l'acide chlorolactique liquide, et qu'on chauffe le mélange en tubes scellés au bain-marie pendant 12 heures, cet acide se transforme en acide *dichloropropionique* fusible à 50°.

Soumis au même traitement, l'acide chlorolactique cristallisé n'est pas attaqué.

W. G.

Sur la constitution des acides chlorolactique et oxyacrylique (glycidique) liquides ; par M. P. MELIKOFF (1).

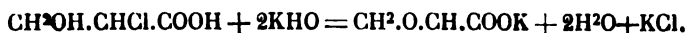
1° Lorsqu'on fait réagir des quantités équivalentes de zinc et d'acide sulfurique sur l'acide chlorolactique étendu de trois fois son volume d'eau, réaction qui demande 24 heures pour être complète, il se produit de l'acide propionique distillant avec la vapeur d'eau et de l'acide lactique. Pour déterminer la nature de celui-ci, on le chauffe vers 120° pendant trois heures en tubes

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 956.

scellés, avec de l'acide iodhydrique; il se produit de l'acide β -iodo-propionique cristallisé, fondant à 82°,5.

La production de cet acide montre que l'acide lactique obtenu était de l'acide hydracrylique, d'où il résulte que l'acide chlorolactique liquide est l'acide chlorhydracrylique.

2° La formation de l'acide oxyacrylique (glycidique) au moyen de l'acide chlorolactique s'effectue de la manière suivante :



Cet acide oxyacrylique s'assimile facilement les éléments de l'acide chlorhydrique en donnant l'acide β -chlorolactique; il fixe également avec facilité les éléments de l'eau, même à la température ordinaire; d'après ces faits, cet acide paraît être le premier anhydride interne de l'acide glycérique, de même que le glycide est un anhydride de la glycérine.

3° L'auteur a fait connaître la préparation des acides amidolactiques (t. 34, p. 370); il s'explique leur formation, soit par la substitution du groupe amidé au chlore, soit par l'action de l'ammoniaque agissant comme lessive caustique et s'unissant à l'acide chlorhydrique qui s'élimine au moment de la formation d'acide oxyacrylique.

V. P.

Sur l'acide β -bromolactique; par M. P. MELIKOFF (1).

L'acide β -bromolactique se forme, comme son correspondant chloré, par addition d'acide bromhydrique à l'acide oxyacrylique (glycidique). On obtient des cristaux transparents prismatiques, fondant à 89-90°, solubles en toutes proportions dans l'eau et dans l'éther.

V. P.

Sur les acides phényl-lactiques; par M. E. ERLENMEYER (2).

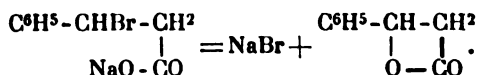
L'auteur avait pensé que l'acide phényl-lactique de Glaser $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{COOH}$ était non l'acide α , mais l'acide β -hydroxylpropionique. Il a préparé l'acide α par l'action des acides cyanhydrique et chlorhydrique sur l'aldéhyde phényl-éthylque.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 959.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 303.

Cet acide fond à 97-98°, et est moins soluble dans l'eau que celui de Glaser. Les deux acides chauffés en tubes scellés avec de l'acide sulfurique concentré, se sont comportés différemment : l'acide de Glaser s'est décomposé déjà à 100°, et a fourni principalement de l'acide cinnamique ; l'acide de l'auteur a donné à 200° de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfureux et un produit de condensation de l'aldéhyde phényl-éthylrique ayant pour composition $C^{24}H^{20}O^2$.

En supposant à l'hydroxyle la position β dans l'acide de Glaser, on comprend plus facilement la décomposition intérieure que subit le sel de sodium de cet acide, et la formation de styrol qui en résulte.



Ce dernier produit, la *lactone* de Fittig, n'est pas stable et se décompose aussitôt qu'on l'a obtenu en styrol et acide carbonique.

V. P.

Sur les acides phénylbromolactiques ; par M. E. ERLENMEYER (1).

Dans ses recherches sur les dérivés de l'acide cinnamique (t. 9, p. 114), M. Glaser a dit qu'en traitant l'acide phénylbromolactique par la potasse alcoolique, il se forme le sel de potassium d'un acide qui contient les éléments de l'acide cinnamique + 1 atome d'oxygène ; il a nommé cet acide : *acide phényloxyacrylique*. En traitant le sel de potassium par l'acide sulfurique, chassant l'alcool par distillation, on obtient une huile qui contient les éléments du styrol + 1 atome d'oxygène. M. Glaser la nomme *oxystyrol*.

L'auteur en reprenant les expériences de M. Glaser, est arrivé à démontrer : 1° que l'acide phényloxyacrylique est un vrai oxyacide ; 2° que l'oxystyrol de M. Glaser est l'aldéhyde phényl-éthylrique de l'acide phényloxyacrylique.

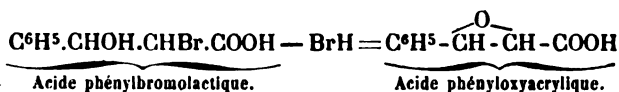
Le meilleur mode de préparation de cette aldéhyde consiste à distiller 1 partie en poids moléculaire de l'acide phénylbromo-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 305.

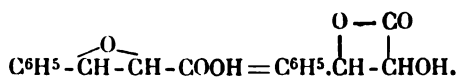
lactique avec 15 parties d'eau et $\frac{1}{2}$ partie moléculaire de carbonate de sodium.

Voici comment l'auteur explique ces réactions :

L'acide phényloxyacrylique prend naissance par l'action de l'eau sur l'acide phénylbromolactique :



Ce dernier acide fournit comme l'acide phényldibromopropionique une *lactone* instable :



Celle-ci se décompose en acide carbonique et hydroxystyrol; enfin l'hydroxystyrol se décompose aussitôt qu'il prend naissance, en fournissant l'aldéhyde phényléthylique :



V. P.

Sur quelques nouvelles lactides; par M. R. FITTIG (1).

L'auteur a obtenu la lactide de l'acide caproïque normal en faisant bouillir avec l'eau l'acide bromocaproïque (préparé en partant de l'acide hydrosorbique). Le nouveau composé a pour formule $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^2$. Il bout à 220° .

Si l'on décompose par l'eau le produit d'addition de l'acide allylacétique de Zeidler avec l'acide bromhydrique, on obtient la lactide de l'acide valérique normal $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^2$, bouillant à $206-207^{\circ}$.

La distillation sèche de l'acide terpénylique a fourni une autre lactide peu étudiée encore; elle bout vers $203-204^{\circ}$.

Toutes ces combinaisons possèdent des propriétés très semblables. Elles se présentent généralement sous la forme de liquides incolores, d'une odeur faible assez agréable, bouillant sans la moindre décomposition et se dissolvant dans l'eau facile-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 955.

ment. Les solutions sont neutres. Lorsqu'on sature ces solutions par le carbonate de potassium, les lactides se séparent sous forme de couche huileuse. Pour les dessécher, il faut employer le carbonate de potassium sec. Les carbonates ne décomposent pas les solutions des lactides maintenues à l'ébullition, ou, s'il y a une décomposition, elle est excessivement lente. Si l'on fait bouillir longtemps ces solutions en présence des hydrates alcalins, on obtient les sels des oxyacides correspondants. Ces oxyacides n'ont pu être isolés; à la température ordinaire, ils se décomposent en lactide et en eau.

W. CE.

Action du zinc sur la succinimide; par M. CHICHESTER A. BELL (1).

En distillant un mélange de succinimide et de poudre de zinc, l'auteur a obtenu du pyrrol. A une température élevée, le zinc semble agir sur ce composé comme le potassium à la température ordinaire. Il est possible qu'il y ait formation de *zinc-pyrrol* $(C^4H^4Az)^2Zn$. Traitée par la poudre de zinc, l'éthylsuccinimide a fourni une quantité notable d'éthylpyrrol $C^4H^4Az.C^2H^5$. La réaction s'opère à 350° environ. Si l'on fait passer sur de la mousse de platine chauffée vers 130° un mélange d'hydrogène et de succinimide en vapeurs, il se forme également du pyrrol.

W. CE.

Action du perchlorure de phosphore et de la poudre de zinc sur la succinimide; par M. Auguste BERNTHSEN (2).

En faisant agir le perchlorure de phosphore sur la succinimide sèche, l'auteur a obtenu un corps solide fondant vers 145-148°, et une huile épaisse. Le composé solide cristallise en prismes, et est très soluble dans la benzine chaude.

D'après les différentes réactions qu'il présente, l'auteur croit avoir affaire à un chlorure dérivé de la succinimide. Il est possible que l'huile épaisse obtenue dans la même réaction, contienne un dérivé analogue, c'est-à-dire un chlorure liquide. L'auteur a fait

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 877.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 1047.

réagir l'acide iodhydrique sur ces deux composés, et a isolé un corps doué de propriétés basiques, qui diffère du pyrrol.

Dans la réaction de la poudre de zinc sur la succinimide, l'auteur a constaté la formation d'une huile basique, ayant l'odeur du jus de tabac et brunissant à l'air. En même temps, il a isolé une certaine quantité de pyrrol, ce qui confirme l'observation récente de M. Chichester A. Bell. (Voir la note précédente.)

W. O.

Sur les produits d'oxydation de l'acide diméthylurique ;
par MM. C.-F. MABERY et H.-B. HILL (1).

L'acide diméthylurique oxydé au moyen de l'acide nitrique ou du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique fournit de la *méthylalloxane* et de l'*urée méthylée*.

L'oxydation et l'extraction de la méthylalloxane ont été effectuées de la même manière que dans le cas de l'acide méthylurique (*Bull. Soc. chim.*, t. 27, p. 214). Le produit de l'oxydation par l'acide nitrique fut neutralisé par le carbonate de calcium, puis étendu d'alcool et le méthylalloxanate de calcium précipité par l'ammoniaque.

Lorsqu'on oxyde par le chlorate de potassium, on enlève le chlorure de potassium par l'alcool, et on ajoute à la liqueur concentrée une certaine quantité d'acide nitrique. L'*urée méthylée* se dépose alors après quelque temps, sous forme de *nitrate*, et on la fait cristalliser dans l'eau pour la dessécher ensuite dans le vide. Ce nitrate possède la formule



Dans les produits de l'oxydation au moyen du chlorate de potassium les auteurs ont toujours trouvé une petite quantité d'une substance très soluble dans l'eau, qui cristallise en prismes transparents, fusibles à 160° de la formule $\text{C}^3\text{H}^6\text{Az}^2\text{O}^3$. Ce composé est un acide, mais les auteurs n'ont pas pu obtenir de sels caractéristiques. Chauffé avec des alcalis, ce corps se décompose en gaz carbonique, ammoniaque et méthylamine. L'acide nitrique ne l'altère pas.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 28, p. 730.

Lorsqu'on chauffe l'acide diméthylurique pendant longtemps avec de l'acide nitrique, il se transforme en acide *méthylparabannique* fusible à 149°.

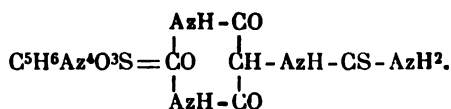
L'acide diméthylurique renferme donc les deux groupes méthyle dans deux restes d'urée.

Les auteurs n'ont pas réussi à préparer une diméthylallantoïne.

M. W.

Contribution à l'étude des uréides ; par M. E. MULDER (1).

La solution chlorhydrique du sel de zinc de l'acide monobromobarbiturique, traitée par un excès de sulfo-urée, laisse déposer un précipité cristallin d'acide *sulfo-uramidobarbiturique* :



On ne peut opérer de cette manière que sur de petites quantités de matière. Pour préparer l'acide en proportions notables, on a recours à l'acide monochlorobarbiturique (2).

Sa solution aqueuse chauffée au bain-marie avec de la sulfo-urée, fournit ce même acide sous la forme d'une poudre amorphe. Pour purifier cette poudre, on la fait, ou digérer avec de l'ammoniaque, ou bouillir avec de l'acide chlorhydrique : alors elle devient cristalline et on achève la purification par des lavages à l'eau chaude.

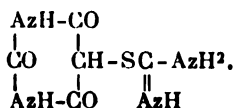
L'acide sulfo-uramidobarbiturique se présente en fines aiguilles soyeuses, insolubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'acide chlorhydrique bouillant. L'acide sulfurique le dissout, et à 160° la solution sulfurique se décompose en dégageant de l'acide sulfureux comme l'acide sulfo-pseudo-urique de Nencki (t. 12, p. 266), qui paraît être identique avec lui.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2309.

(2) L'auteur n'a pas séparé l'acide monochlorobarbiturique ; il s'est servi de sa solution aqueuse qu'il obtient de la façon suivante :

On chauffe 6 grammes d'acide dialurique avec 30 centimètres cubes d'oxychlorure de phosphore et 12 grammes de perchlorure de phosphore à 50-60° pendant 4 heures, puis on laisse monter la température lentement à 100° et on l'y maintient pendant 2 heures. Le produit de la réaction versé dans l'eau constitue la solution aqueuse d'acide monochlorobarbiturique.

La constitution de l'acide sulfo-uramidobarbiturique est celle indiquée plus haut, et non pas



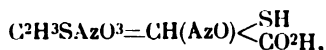
car il ne se forme pas dans l'action de la sulfo-urée sur l'uramile à 100°.

M. W.

Sur la décomposition de la nitroso-sulphydantoïne par la baryte, et sur un nouvel acide, l'acide nitroso-thioglycolique ; par MM. R. MÄLY et R. ANDREASCH (1).

Lorsqu'on fait bouillir de la nitrososulphydantoïne avec de la baryte, elle se dédouble en acide nitrosothioglycolique et en cyanamide. Pour opérer cette transformation, on mélange dans un mortier 10 grammes de nitrososulphydantoïne avec 60 grammes de baryte hydratée en ajoutant 400 grammes d'eau en petites portions. Le mélange, chauffé à l'ébullition pendant un quart d'heure, donne un précipité blanc et une liqueur jaunâtre, que l'on sépare par filtration. La liqueur renferme de la cyanamide et de la dicyanodiamide, tandis que le précipité est formé de nitrosothioglycolate de baryum. Pour purifier ce sel, on le lave à l'eau de baryte, et on le décompose ensuite par dissolution dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, en opérant à une basse température. Dans ces conditions, il reste un peu d'oxalate de baryum que l'on enlève par filtration. On précipite de nouveau le sel barytique par un excès d'eau de baryte, et on le redissout dans l'eau renfermant de l'acide chlorhydrique. Pour isoler le sel pur de cette dernière solution, on y ajoute de l'ammoniaque, sans neutraliser tout l'acide. Si la solution est concentrée, le nitrosothioglycolate de baryum se dépose en cristaux, que l'on purifie par cristallisation dans l'eau chaude. Pour isoler l'acide de ce sel, on le décompose par l'acide sulfurique, on épuise par l'éther et on laisse évaporer l'éther très lentement.

L'acide nitrosothioglycolique



(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 4, p. 163, février 1880 ; et *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. 13, p. 601.

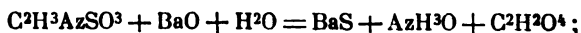
est en croûtes cristallines solubles dans l'eau et dans l'alcool. Avec le chlorure ferrique, il donne une coloration violette intense, de même que ses sels.

Le sel de baryum $C^2HAzSO^3Ba + H^2O$ est en écailles brillantes, que le chlorure ferrique colore en violet.

Le sel de plomb est un précipité jaunâtre soluble dans la soude caustique, insoluble dans l'acide acétique.

Le sel d'argent est un précipité floconneux jaunâtre, et le sel ferrique est violet en solution.

L'acide nitrosothioglycolique se décompose facilement lorsqu'on chauffe sa solution. Cette décomposition s'opère mieux lorsqu'on expose le sel barytique à une température de 120-140° pendant treize heures. Dans ces conditions, l'acide se dédouble en eau et en acides sulfocyanique et carbonique. Dans la préparation de l'acide, il a été indiqué qu'il se forme toujours un peu d'oxalate de baryum. Les auteurs croient que ce sel provient d'une partie de l'acide qui se décompose, d'après l'équation suivante,

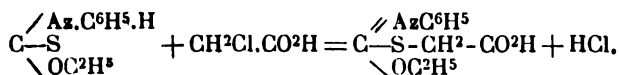


en sulfure de baryum, en hydroxylamine et en acide oxalique. Ils ont pu constater la présence du sulfure de baryum, mais pas celle de l'hydroxylamine.

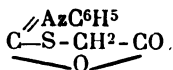
H. W.

Sur l'anhydride glycolique de l'isosulfocyanate de phényle (phenylsenföel-glycolid) ; par MM. C. LIEBERMANN et VOLTZKOW (1).

Les auteurs ont chauffé à 170°, avec un peu d'alcool absolu, un mélange en proportion moléculaire d'acide chloracétique et de phénylsulfuréthane, dans l'intention de produire la réaction :



Mais la combinaison obtenue, qui cristallise en lamelles allongées blanches, a pour composition $C^9H^7AzSO^3$, et représente le composé cherché, moins 1 molécule d'alcool, soit :



1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 23, p. 276.

Cette combinaison est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool; elle fond à 148°, et se volatilise presque sans décomposition. Elle est identique avec le produit de l'action de HCl sur la diphénylsulphydantoïne (Lange, t. 33, p. 42). La baryte bouillante la dédouble en donnant CO³Ba, de l'aniline, de l'eau et le thioglycolate de baryum SCH²CO³Ba.

Les auteurs désignent cette combinaison sous le nom de *phénylsentfelyglycolid* (glycolide de l'essence de moutarde phénylique), et la regardent comme le premier terme connu d'une nouvelle série de composés. Un essai pour faire sa synthèse directe par la glycolide



et l'essence de moutarde phénylique n'a pas donné de résultat; ces deux corps ne réagissant pas l'un sur l'autre, par suite de l'insolubilité de la glycolide; mais la réaction avec l'acide chloracétique fournit ce nouveau composé en quantité presque théorique. En opérant en présence de l'éther au lieu d'alcool, le produit paraît être différent ou, au moins, beaucoup plus impur.

La glycolide ci-dessus est isomérique avec le composé



(acétoxysentfœl), décrit tout récemment par M. Hofmann, ainsi que le montre l'action des alcalis qui dédouble le corps découvert par M. Hofmann, en éliminant de l'acide acétique (1). ED. W.

Sur l'orthocrésyluréthane, sur l'isocyanate d'orthocrésyle et sur la diorthocrésylurée; par MM. R.-H.-C. NEVILE et A. WINTHER (2).

Les auteurs ont préparé l'*orthocrésyluréthane*



en faisant réagir l'orthotoluidine en solution étherée sur une solution étherée et fortement refroidie d'éther chloroxycarbonique. Ils ont obtenu un liquide épais, qui s'est pris en masse au bout de quelques jours.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 11.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2324.

Le nouveau composé est insoluble dans l'eau, très soluble dans la benzine, l'éther et l'alcool, et se dépose du sein de ses solutions sous la forme de tables incolores. Il fond à 45°-46°. En le chauffant, on observe l'odeur caractéristique des isocyanates. Lorsqu'on le distille sur l'anhydride phosphorique, il se forme une notable quantité d'*isocyanate d'orthocrésyle*, que l'on obtient à l'état de pureté après une seule rectification.

Ce composé se présente sous la forme d'un liquide incolore, fortement réfringent, doué d'une odeur excessivement pénétrante, et qui provoque le larmolement. Il bout à 185°-186°; l'eau le décompose rapidement en gaz carbonique et *diorthocrésylurée*.

Cette urée cristallise en aiguilles blanches, fines et allongées. Elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool chaud, assez soluble dans la nitrobenzine. Elle fond à 243°, et présente les mêmes propriétés que la *diorthocrésylurée* préparée directement en chauffant pendant plusieurs jours un mélange d'urée et d'orthotoluidine.

W. GE.

Sur le chlorure de bore monophénylé et sur l'atomicité du bore;
par MM. A. MICHAELIS et P. BECKER (1).

On avait considéré le bore comme triatomique.

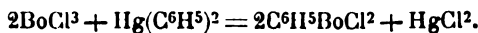
Dans les derniers temps la découverte de deux nouveaux composés — l'un dont la formule est $\text{Bo}^3(\text{C}^6\text{H}^5)(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$, obtenu par M. Frankland dans la réaction du zinc-éthyle sur l'éther éthylique de l'acide borique et l'autre, qui est l'oxychlorure de bore BoOCl^3 , obtenu par M. C. Counciler, — ont fait supposer que le bore était pentatomique.

Les recherches de M. Michaelis, sur les dérivés phénylques du groupe de l'azote ont montré que les atomicités supplémentaires d'un chlorure se montrent bien quand un atome de chlore est remplacé par le groupe phényle. Le chlorure de phosphore, qui s'unit difficilement avec le brome, se combine très facilement avec lui après la substitution d'un atome de chlore par le groupe phényle; le trichlorure d'arsenic possède la même propriété vis-à-vis du chlore.

Il a paru intéressant aux auteurs de préparer le chlorure de bore monophénylé et d'étudier l'action du chlore sur ce composé.

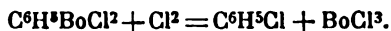
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 58.

Ils ont fait réagir le trichlorure de bore sur le mercure-diphényle à une température de 180-200°; ils ont obtenu ainsi le chlorure de bore monophénylé, formé d'après l'équation:

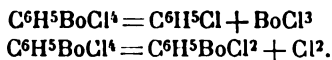


Ce corps est liquide, bout à 175°, fume à l'air et se décompose très vivement avec l'eau.

Quant on fait réagir le chlore à la température ordinaire sur le chlorure de bore monophénylé, il n'y a pas d'absorption: une petite quantité du chlorure est décomposée en chlorure de bore et monochlorobenzine:



Quand on fait passer un courant de chlore sur le chlorure de bore monophénylé à une température de -18°, une molécule de chlore s'absorbe nettement; il n'est pas possible d'isoler le produit parce qu'il se décompose, d'un côté, en monochloro-benzine et chlorure de bore, d'un autre côté, en chlorure de bore monophénylé et en chlore:

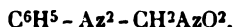


L'absorption d'une molécule de chlore par le chlorure de bore monophénylé rend probable la pentatomicité du bore.

Avec l'eau, le chlorure de bore monophénylé donne un acide dont les auteurs achèvent l'étude. M. B.

Sur les dérivés diazoïques mixtes; par M. C. KAPPELER (1).

On doit à MM. V. Meyer et G. Ambühl (voir t. 23, p. 74 et 240) la connaissance d'une nouvelle série de corps diazoïques résultant de l'union d'un azo-dérivé aromatique avec un corps nitré de la série grasse. Tel est le diazobenzolnitrométhane:



L'auteur, ne pouvant obtenir de produits de réduction conve-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2285.

nables avec ces corps mêmes, s'est attaché à préparer leurs dérivés sulfonés.

Acide diazobenzol-sulfureux et nitréthane. — Par l'action de l'acide azoteux, on transforme l'acide sulfanilique en suspension dans l'eau en son dérivé diazoïque, puis on ajoute une molécule de nitréthane en solution alcaline. La solution se colore, et bientôt il se précipite des lamelles d'un jaune d'or; ce qui reste dans les eaux mères est précipité par du sel marin. Ce sel recristallisé se dissout dans les alcalis en rouge de sang et se décompose au delà de 200°. Il a la formule d'un sel acide :

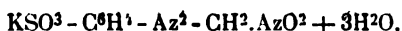


Et dès lors, la solution alcaline rouge doit contenir le sel :



Ce sel n'a pu être isolé non plus que l'acide libre qui est instable.

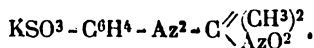
Acide diazobenzol-sulfureux et nitrométhane. — La réaction est la même, mais plus délicate à réussir. On traite par de l'acide azotique étendu le mélange en quantités équivalentes d'acide sulfanilique, d'azotite de soude et de sodium-nitrométhane en évitant un excès d'acide. Il se forme un précipité jaune hydraté dont on ne peut enlever l'eau combinée sans détruire le corps lui-même. Séché dans le vide, sur de l'acide sulfurique, il a pour formule :



Dérivé de l'isonitropropane. — L'isonitropropane a donné à M. Meyer un dérivé différent du nitropropane en ce qu'il est insoluble dans les alcalis; cette différence dans la basicité est expliquée par les formules suivantes :

$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{Az}^2 - \text{CH}(\text{AzO}^2) - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$ pour le dérivé à fonction acide et $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{Az}^2 - \text{C}(\text{AzO}^2) = (\text{CH}^3)^2$ pour le dérivé neutre.

Il en est de même pour la combinaison sulfonée, qui, dans le cas du dérivé nitré secondaire, n'ayant pas d'hydrogène acide, ne fixe que le potassium correspondant au groupe sulfureux.

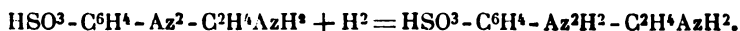


Ce corps est en lamelles jaune-vif; il n'a pas de propriétés colorantes et ne se dissout pas en rouge dans les alcalis comme ses homologues inférieurs.

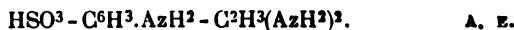
Dérivé du nitro-isobutane primaire. — Il se prépare et se comporte comme les dérivés du méthane et de l'éthane. Comme dérivé primaire, il est acide et se dissout en rouge dans les alcalis. Son sel de potassium renferme H^2O .

Dérivés de réduction. — On traite le *nitréthane-azobenzol-sulfite de potassium* par du sulfure ammonique incolore en solution aqueuse. La solution devient rouge, puis après quelque temps jaune foncé; on évapore au bain-marie, du soufre se dépose abondamment, on reprend la masse sèche par de l'eau bouillante, et en filtrant à chaud, on voit se déposer bientôt de belles lamelles brillantes du dérivé: $HSO^3-C^6H^4-Az^2-C^2H^4AzH^2$. Celui-ci présente une réaction neutre bien qu'il se dissolve dans les alcalis; il y a donc là équilibre des fonctions acide et alcaline de la molécule. Les solutions alcalines sont d'un rouge de fuchsine magnifique.

En faisant réagir l'étain sur la solution chlorhydrique bouillante du corps précédent, on obtient des cristaux compacts d'un éclat nacré, à fonction acide, soluble dans les alcalis libres ou carbonatés sans coloration. L'auteur considère ce corps comme une benzidine formée par transformation isomérique d'un dérivé hydrazoïque de passage, comme le montrent les formules suivantes :



ce dernier terme donnant finalement :



Sur la présence de la paraleucaniline dans les résidus de fabrication de la fuchsine ; par M. C. GRAEBE (1).

M. Diehl a observé que la phosphine brute (chrysaniline) contient une assez grande quantité d'une base incolore.

On sait que ce sont les eaux-mères de la fabrication de la fuchsine qui servent à la préparation de la phosphine; ces eaux-mères sont précipitées par le sel marin et la chaux, le précipité est redissous dans un excès d'acide azotique qui précipite l'azotate de chrysaniline peu soluble.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2241.

Les eaux-mères de la chrysaniline précipitent, par une nouvelle addition d'acide azotique, un sel incolore qui n'est pas colorant.

La plus grande partie de ce sel incolore ne se précipite pas en même temps que la phosphine brute ; on peut le précipiter des eaux-mères par la soude caustique.

En étudiant ce sel incolore, l'auteur a reconnu qu'il était formé d'azotate de paraleucaniline presque pur. Pensant que ce corps se rapprochait beaucoup de la chrysaniline, il a fait agir l'alcool et l'acide azoteux, d'après la méthode employée par MM. E. et O. Fischer, pour transformer la rosaniline en hydrocarbures correspondants, et a obtenu du triphénylméthane pur. Cet hydrocarbure n'était pas mélangé d'hydrocarbures plus fusibles, qui auraient démontré la présence de la leucaniline ordinaire.

Les propriétés des sels, qui sont très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide azotique, ne laissent aucun doute sur l'identité de cette substance. La base que l'on sépare de ce sel fond à 180° , comme la paraleucaniline de la pararosaniline. Le chlorhydrate possède les propriétés caractéristiques du chlorhydrate de leucaniline.

En chauffant ce produit à l'air, il se transforme en une rosaniline, dont le chlorhydrate teint la laine comme la fuchsine et donne le même spectre d'absorption que cette matière colorante. Le chlorhydrate, séché dans un courant d'hydrogène à 100° , a donné à l'analyse des nombres qui correspondent à la formule $C^{19}H^{19}Az^3, 3HCl$.

On peut se demander si la paraleucaniline est un produit de l'action de l'acide arsénique sur le mélange d'aniline et de toluidine ou si elle constitue un produit de réduction de la pararosaniline ?

La présence de cette base incolore dans les eaux-mères de la fuchsine, sans que l'on ait fait agir un acide ou un mélange réducteur, prouverait que la paraleucaniline est un produit de réaction directe dans la fusion de la fuchsine.

Il est peu admissible d'attribuer la présence d'une quantité assez notable de paraleucaniline à l'action de l'acide arsénique sur les parois du vase en fer dans lequel s'est opérée la fusion.

On pourrait aussi poser la question inverse, à savoir : si les leucanilines ne se forment pas les premières dans la fusion de la fuchsine pour se transformer ensuite en matières colorantes par oxydation ?

Il existe peut-être des observations industrielles qui permettraient de répondre à cette question et faciliteraient ainsi la préparation de la rosaniline, pour laquelle jusqu'à présent les rendements n'ont pas encore été satisfaisants.

J. R.

Sur quelques dérivés des trois acides toluylliques ;

par MM. E. ADOR et A.-A. RILLIET (1).

Les auteurs ont annoncé, dans un mémoire antérieur (2), qu'en maintenant pendant quelques jours de la dixylylacétone à l'ébullition, il se formait un carbure $C^{16}H^{17}$. Pour se rendre compte de cette perte d'eau qu'éprouve l'acétone et des positions des groupes CH^3 et CO , les auteurs ont préparé les phénylacétones des trois acides toluylliques.

L'acide toluyllique (1.4) a été obtenu par l'oxydation du xylène au moyen de l'acide azotique étendu. Cet acide pur fond à $177-178^\circ$. Traité à froid par le perchlorure de phosphore, il fournit un chlorure bouillant à $224-226^\circ$ qui, chauffé au bain-marie avec de la benzine et du chlorure d'aluminium, donne naissance à l'acétone correspondante. Cette acétone, purifiée par des lavages à l'eau et à la soude, cristallise dans l'alcool sous la forme de longues aiguilles dures, fusibles à 50° et bouillant à $311-312^\circ$ sous la pression de 720 millimètres.

C'est la même acétone qui se produit lorsqu'on traite le toluène par le chlorure de benzoyle en présence de chlorure d'aluminium.

- Cette acétone a pour composition $C^6H^4.CH^3.CO.C^6H^5$; traitée par la soude ou la potasse, elle se transforme en acide toluyllique, fusible à $177-178^\circ$.

L'acétone (1.4), chauffée à l'ébullition pendant huit jours, ne perd pas d'eau. Si l'on fait passer ses vapeurs à travers un tube chauffé au rouge et contenant de la poudre de zinc, on obtient du benzyletoluène. Réduite par l'acide iodhydrique et le phosphore, cette acétone se transforme en un carbure, ne se solidifiant pas à -16° et bouillant à $269-270^\circ$ sous la pression de 731 millimètres.

L'acide toluyllique (1.3) a été préparé en oxydant le xylène

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2298.

(2) *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft.*, t. 11, p. 309.

pur, passant de 135 à 138°, par l'acide azotique étendu. Le xylène employé a été préparé avec grand soin, en décomposant par l'acide chlorhydrique, le métaxylène-sulfonate de potassium, purifié par plusieurs cristallisations. L'acide toluïque, ainsi préparé, fond entre 85 et 110°. Comme on n'a pu le purifier davantage, les auteurs ont préparé son éther éthylique. Cet éther, soumis à une distillation fractionnée, passe en majeure partie de 224-226°,5. La saponification de cette fraction a fourni un acide fusible à 105° qui, traité par le perchlorure de phosphore, a donné un chlorure bouillant à 218°. C'est ce chlorure qui a été chauffé avec de la benzine et du chlorure d'aluminium.

L'acétone correspondante (1.3) a été préparée comme celle de l'acide toluïque (1.4). Cette acétone brute, soumise à la distillation, passe de 305-311°; au-dessus de cette température, il passe de l'antraquinone, qui a été transformée en alizarine.

Cette acétone, maintenue pendant huit jours à l'ébullition, n'a fourni aucun résultat, mais réduite par l'acide iodhydrique et le phosphore, elle a donné un carbure bouillant entre 268-269°, sous la pression de 725 millimètres, et ne se solidifiant pas à - 10° : ce carbure correspond à la formule $C^{14}H^{14}$.

L'acide orthotoluïque (1.2) a été préparé d'après la méthode de M. Weith, en partant de l'orthotoluidine. Cet acide fond à 102°.

L'éther éthylique est doué d'une odeur aromatique agréable; il bout à 219°,5 (pression 713^{mm}) et ne se solidifie pas à - 10°.

Le chlorure de l'acide (1.2) bout à 211° sous la pression de 733 millimètres.

La phénylacétone correspondante bout à 306°-307°; c'est un liquide qui ne se solidifie pas à - 18°, et qui perd de l'eau par la distillation; chauffé pendant quelque temps à l'ébullition, elle fournit de l'antracène et quelques traces d'antraquinone.

Les dérivés des trois acides toluïques possèdent donc les propriétés suivantes :

	Acide (1.2).	Acide (1.3).	Acide (1.4).
Point de fusion	102°	105°	177-178°
Éther éthylique bout à.	219°,5	224-226°,5	228°
Chlorure	211°	218°	224 à 226°
Acétone	306-307°	305-311°	311-312°
Carbure $C^{14}H^{14}$	—	268-269°,5	269-270°

L'acétone (1.4), chauffée seule, ne perd pas d'eau et ne fournit

ni anthracène, ni anthraquinone. Ses vapeurs, dirigées à travers un tube chauffé au rouge et contenant de la poudre de zinc, se décomposent en donnant du benzyletoluène $C^{14}H^{14}$.

L'acétone (1.3) chauffée seule fournit un peu d'anthraquinone, mais pas d'anthracène.

L'acétone (1.2), au contraire, perd facilement de l'eau et fournit une notable quantité d'anthracène.

Les vapeurs de benzyletoluène (1.4), dirigées à travers un tube chauffé au rouge et contenant de l'oxyde de plomb, ont fourni une huile bouillant vers 270° , constituant le carbure primitif, mélangé de traces d'anthracène et d'anthraquinone.

Le benzyletoluène (1.3) traité de même se décompose partiellement en anthracène et anthraquinone.

Le benzyletoluène (1.2), dont les auteurs ne possédaient qu'une quantité trop faible pour en donner le point d'ébullition, traité de même que les deux autres carbures, a fourni de l'anthracène en très notable quantité.

Ces derniers faits portent à croire que l'anthracène est un dérivé (1.2).

Diméthylphénylméthane. — Ce corps, obtenu par la réduction de la diméthylbenzophénone par le phosphore et l'acide iodhydrique, a été déjà étudié par Weiler. Ce chimiste a indiqué que le point d'ébullition de ce corps est situé à 290° , et qu'il constitue un liquide qui ne se solidifie pas. Les auteurs ont trouvé que le diméthylphénylméthane bout à $285-286^{\circ}$ et qu'il cristallise en beaux prismes allongés, pouvant atteindre 2 centimètres de longueur, fusibles à $22-23^{\circ}$.

H. G.

Sur l'oxydation de l'acide parasulfamine-toluique ;
par M. O. JACOBSEN (1).

M. Remsen annonçait récemment (2) que l'acide para-sulfamine-toluique, oxydé au moyen du permanganate de potassium, fournit, après addition de potasse, du sulfamine-isophtalate de potassium, lorsque l'oxydation a été effectuée en présence de potasse et du sulfo-isophtalate de potassium, si cette dernière condition

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2316.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 11, p. 404.

n'est pas remplie. Dans les mêmes circonstances, l'auteur n'a obtenu, dans les deux cas, que du sulfamine-isophtalate de potassium.

Le corps considéré par M. Remsen comme étant de l'acide sulfo-isophtalique, serait donc, selon l'auteur, de l'acide sulfamine-isophtalique. M. Remsen avait basé ses conclusions sur le fait que la réaction de Lassaigne n'indique pas la présence de l'azote dans le composé en question. Bien qu'exacte, cette observation n'est pas concluante. En effet, la réaction de Lassaigne n'est pas applicable à la plupart des combinaisons azotées renfermant du soufre, car, au lieu d'un cyanure du métal alcalin employé, il se forme un sulfocyanate. Certains corps azotés, contenant du soufre, fournissent, lorsqu'on les chauffe, un charbon plus riche en azote et plus pauvre en soufre que le corps lui-même, qui donne la réaction citée. Tel est le cas de l'acide sulfamine-isophtalique.

Pour reconnaître la présence de l'azote dans les composés sulfurés, l'auteur recommande le procédé suivant, basé sur la décomposition du sulfocyanate de potassium par le fer au rouge. On mélange une parcelle de la substance avec 4 à 5 fois son volume de fer en poudre et l'on fond le mélange avec du potassium ou du sodium ; on reprend la masse par l'eau, on filtre, on acidule le liquide filtré qu'on traite enfin par le perchlorure de fer en solution étendue.

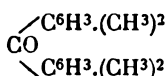
L'auteur critique, en second lieu, quelques observations de M. Remsen relatives au sulfamine-isophtalate de potassium. Selon M. Remsen, ce sel, traité par l'acide chlorhydrique, donnerait un précipité d'acide sulfamine-isophtalique anhydre. Dans les mêmes conditions, l'auteur a obtenu d'abord un sel de potassium acide, puis, en y ajoutant un excès d'acide chlorhydrique, l'acide sulfamine-isophtalique. Les faits suivants semblent prouver que c'est bien ce dernier corps, et non son anhydride qui se forme. L'acide sulfamine-isophtalique obtenu par l'auteur ne subit pas de perte d'eau, lorsqu'on le dessèche à 150°. Son sel ammoniacal neutre, traité par un excès d'azotate d'argent, fournit un précipité cristallin, presque insoluble, et dont la composition répond à la formule $C^6H^3(CO^2Ag)^2.SO^2AzHAg$.

En faisant passer sur ce sel, chauffé à 125°, un courant d'air sec, puis un courant de gaz chlorhydrique sec, on le transforme en acide sulfamine-isophtalique pur, qu'on peut extraire par

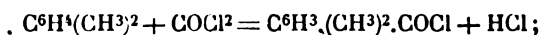
l'éther. Or il n'y a pas élimination d'eau durant l'opération précédente. L'acide sulfamine-isophtalique ne se décompose donc pas en acide anhydre et eau, même à la température de 125°. H. D.

Synthèse et dérivés de l'acide xylique; par MM. E. ADOR et Fr. MEIER (1).

En vue d'obtenir l'acétone xylique



qui, en perdant de l'eau, donne un hydrocarbure $\text{C}^{17}\text{H}^{16}$ (Voir *Berichte d. d. Chem. Gesellschaft*, t. 11, p. 399), les auteurs ont fait passer un courant d'oxychlorure de carbone dans du xylène (1.3) pur (obtenu par la décomposition du xylène-sulfonate de sodium par l'acide sulfurique), en présence d'un excès de chlorure d'aluminium et en chauffant de temps en temps à 100°. Le produit est versé dans l'eau, lavé à la lessive de soude, puis distillé. Il passe d'abord du xylène, puis, de 170 à 320°, une huile qui laisse déposer des cristaux d'acide *xylique* $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^2$. Pour avoir cet acide pur, on le dissout dans un alcali, on le reprécipite et on le fait cristalliser dans l'alcool. Il se présente alors sous la forme de longs prismes, fusibles à 126°. La réaction qui produit l'acide xylique semble s'effectuer d'après l'équation suivante :



le chlorure formé est ensuite décomposé par l'eau et donne l'acide. Cette réaction est analogue à celle qui a été étudiée, pour la benzine et le toluène, par MM. Friedel, Crafts et Ador.

Il peut, d'après la réaction indiquée de l'oxychlorure de carbone sur le métaxylène, se former trois acides différents :



Le premier (1.2.4) est fusible à 126° ; le deuxième (1.3.5) à 166°.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1968.

L'acide obtenu par les auteurs fond à 126° et cristallise en grands prismes clinorhombiques. MM. Beilstein et Hirzel avaient déjà préparé cet acide par l'oxydation du pseudocumène et avaient trouvé pour point de fusion 103°. M. Kékulé l'a préparé au moyen du monobromo-isoxylène, de sorte que sa constitution est indubitablement 1.2.4. Les auteurs ont trouvé pour point d'ébullition 267° à la pression de 727 millimètres ; MM. Beilstein et Hirzel avaient trouvé 274°.

Le *xylate de baryum*, $\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ || \\ \text{C}^6\text{H}_3 \\ | \\ \text{COO} \end{array} \right]_2 \text{Ba}$, cristallise d'une solution

très concentrée en lames épaisses, qui commencent à se décomposer à 160°.

Le *sel de calcium* cristallise en prismes clinorhombiques transparents, peu solubles dans l'eau.

Le *sel d'ammonium* est très soluble dans l'eau et peut être obtenu en petits cristaux prismatiques ; il se décompose lorsqu'on le sèche à 100°.

Le *xylate d'argent* est peu soluble dans l'eau, même bouillante ; il est plus soluble dans l'alcool bouillant et se dépose de sa solution en faisceaux d'aiguilles microscopiques.

Le *chlorure* $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 \\ || \\ \text{C}^6\text{H}_3 \\ | \\ \text{COCl} \end{array}$ s'obtient facilement en traitant l'acide par

le perchlorure de phosphore. Après plusieurs fractionnements, on obtient un liquide incolore, bouillant à 234-236°, se décomposant rapidement à l'air humide. Lorsqu'on le refroidit, il cristallise en faisceaux de longues aiguilles, fusibles à 25,5-25,6°.

L'*amide* se prépare en broyant le chlorure avec du carbonate d'ammonium ; la réaction est très vive ; on chauffe la masse avec de l'ammoniaque concentrée.

L'amide est presque insoluble dans l'eau ; elle se sépare de sa solution chaude en aiguilles groupées en forme d'éventail ou en faisceaux irréguliers. Dans l'alcool, qui la dissout facilement, elle cristallise en aiguilles réunies en faisceaux prismatiques formant une étoile à 4 ou 6 branches. Ces cristaux fondent à 181°, et

à 179° lorsqu'ils ont été sublimés ; leur formule est $\begin{array}{c} \nearrow (\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}^6\text{H}_3 \\ \searrow \text{COAzH}_2 \end{array}$

C'est un corps très stable, inattaquable par la soude caustique, même à l'ébullition ; chauffé avec de l'acide chlorhydrique, à 180°, en tubes scellés, il fournit de l'acide xylique.

L'amide forme, avec les acides, des sels peu stables. Le chlorure cristallise en aiguilles courtes, prismatiques ; cette combinaison est rapidement détruite par l'eau.

La portion du chlorure de xylyle, qui bout à 228-234°, a fourni une amide fusible à 172° et ne cristallisant pas tout à fait comme l'amide qui vient d'être décrite. Mais, faute d'une quantité suffisante de matière, les auteurs n'ont pu voir s'ils avaient affaire au troisième corps, dont ils ont parlé, isomérique avec l'acide xylique.

L'anilide ou *phénylxylamide* $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^3 \\ \text{CO} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array}$ se prépare en

ajoutant le chlorure par petites portions à de l'aniline. La réaction est très vive ; on chauffe quelque temps, et par le refroidissement il se sépare des cristaux très peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool ; dans ce dernier dissolvant, ils cristallisent en courtes aiguilles, réunies en faisceaux et fusibles à 138°,5. Cette anilide est, en partie, décomposée à chaud par l'acide chlorhydrique.

A. FB.

Action du soufre sur la phénylbenzamide ;
par M. A.-W. HOFMANN (1).

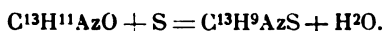
On sait, par les travaux de MM. Merz et Weith, que par l'action du soufre sur l'aniline, il se forme de la thianiline, qui est identique, d'après les recherches de M. Krafft, à celle que l'on obtient en nitrant le sulfure de phényle, puis transformant les groupes nitrés en groupes amidés. On pouvait donc supposer que, par l'action du soufre sur la phénylbenzamide, on obtiendrait une combinaison analogue, dans laquelle deux molécules de phénylbenzamide seraient réunies ensemble. D'autre part, d'après les données acquises, il était possible aussi que la réaction eût lieu dans une seule molécule de phénylbenzamide : l'expérience a prouvé que c'est cette dernière marche que suit la réaction.

Si l'on maintient un mélange de phénylbenzamide et de soufre, par exemple 2 parties du premier composé et 1 partie du

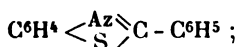
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2359.

second, pendant quelques heures en ébullition, la masse, devenue noire, se prend en cristaux. On épuise cette masse par l'acide chlorhydrique bouillant: on obtient ainsi une liqueur jaunâtre qui laisse déposer une masse cristalline blanche par l'addition de beaucoup d'eau. Une petite partie de cette substance reste en solution dans l'acide étendu et peut être précipitée par le carbonate de sodium. On purifie ce corps en le dissolvant dans l'alcool, sans employer assez de dissolvant pour dissoudre toute la substance; il reste alors une résine jaune, et, par l'évaporation lente de la solution alcoolique, on obtient de belles aiguilles incolores, fusibles à 115°, qui distillent à une température voisine du point d'ébullition du mercure, et que l'on peut ainsi purifier complètement. Ce composé se dissout également dans l'éther et dans le sulfure de carbone; sa solution chlorhydrique, additionnée de chlorure de platine, fournit un chloroplatinate. Il se dissout également dans les acides sulfurique et azotique et présente, par conséquent, les caractères d'une base, quoique le caractère basique soit peu prononcé; en effet, l'eau décompose les sels; ceux-ci perdent souvent aussi leur acide par l'évaporation, lorsque l'acide est volatil.

Ce corps se forme d'après l'équation :



et peut être représenté par la formule de constitution suivante :

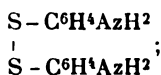


Il présente, par sa constitution, le plus d'analogie avec les composés que M. Ladenburg a obtenus en faisant agir les acides et les chlorures acides sur l'orthoamidophénol, et en particulier avec le corps obtenu par l'action du chlorure de benzoyle sur l'orthoamidophénol $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{smallmatrix} \text{Az} \\ \text{O} \end{smallmatrix} > \text{C} - \text{C}^6\text{H}^5$; ces composés oxygénés sont dédoublés par les acides en leurs composés primitifs, tandis que le composé sulfuré obtenu résiste à l'action des acides; mais il se dédouble facilement en acide benzoïque et amidophénylmercaptan lorsqu'on le fond avec les alcalis.

On fond, par exemple, 10 grammes de la combinaison sulfurée avec 20 grammes de potasse caustique: au bout de 15 minutes, la réaction est terminée; on dissout alors le produit de la fusion

dans l'eau ; il est bon qu'une petite partie du corps sulfuré primitif reste insoluble, on sait alors que la réaction n'a pas été trop loin. La liqueur filtrée donne, par l'addition d'acide chlorhydrique concentré, un précipité abondant d'acide benzoïque ; en même temps, l'amidophénylmercaptan se sépare sous la forme d'une huile, qui se redissout lorsqu'on ajoute une plus grande quantité d'acide chlorhydrique.

L'amidophénylmercaptan est, comme en général tous les mercaptans aromatiques, très oxydable : si on laisse la solution au contact de l'air, il se forme bientôt à la surface des cristaux de la combinaison chlorhydrique d'un disulfure :



la séparation complète de ce corps demande toujours un certain temps : on peut la provoquer en employant un oxydant faible. Le bichromate de potassium, même en solution très étendue, attaque le groupe phénylique avec formation de produits colorés ; par contre, on peut employer le perchlorure de fer. La solution froide du chlorhydrate d'amidophénylmercaptan laisse déposer, au bout de quelques minutes, par l'addition de perchlorure de fer, le chlorhydrate du disulfure sous la forme de lamelles groupées concentriquement. Ce sel est tellement peu soluble dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique que l'on peut séparer ces cristaux du chlorure de potassium, qui se trouve dans la liqueur, en les lavant rapidement.

Ce sel est soluble dans l'eau chaude ; la solution donne, avec le chlorure de platine, un précipité rouge brun. Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la liqueur, le disulfure se précipite en lamelles insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool chaud, fusibles à 93°.

Sous l'influence des agents réducteurs, le disulfure se transforme de nouveau en mercaptan. Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution du chlorhydrate du disulfure, il se dépose du soufre, et la solution renferme le chlorhydrate de l'amidomercaptan, que l'on peut obtenir en cristaux par l'évaporation de la liqueur ; cependant une partie du composé passe de nouveau à l'état de disulfure pendant l'évaporation. Si l'on ajoute du carbonate de sodium à la solution du chlorhydrate, l'amidomer-

captan se sépare sous la forme d'une huile que l'on peut séparer par l'éther. En distillant l'éther, on obtient une huile jaunâtre qui cristallise au bout de quelque temps.

On a déjà obtenu antérieurement un amide phénylmercaptan et un amidodisulfure. Le mercaptan a été préparé par MM. Glutz et Schrank. Ils l'ont obtenu par la réduction du chlorure de l'acide nitrobenzine-sulfonique ; mais comme M. Limpricht a démontré depuis que, dans la préparation de la benzine nitrosulfonique, il se forme trois acides isomériques, il est douteux que les auteurs aient eu un produit homogène.

M. E.-B. Schmidt a obtenu un disulfure dans une réaction complexe en faisant agir le chlorure de soufre sur l'acétanilide et l'a décrit sous le nom de pseudodithianiline. Le point de fusion (78-79°) semblerait indiquer que le produit ainsi obtenu n'est qu'isomérique avec celui décrit plus haut, fusible à 93°.

L'auteur envisage les combinaisons sulfurées qu'il a obtenues comme appartenant à l'ortho-série. En effet, l'amidophénylmercaptan, obtenu au moyen du nouveau composé sulfuré qui avait été préparé par l'action du soufre sur la phénylbenzamide et que l'on a décrit plus haut, se transforme de nouveau facilement dans ce composé. Il suffit de traiter cet amidophénylmercaptan par le chlorure de benzoyle : il n'est pas nécessaire, pour cela, de le séparer de sa combinaison chlorhydrique. Les cristaux du chlorhydrate d'amidophénylmercaptan sont déjà attaqués à froid par le chlorure de benzoyle ; ils se dissolvent lorsqu'on chauffe le mélange, et, par le refroidissement, il reste une masse cristalline qui se dissout presque complètement dans l'acide chlorhydrique concentré. En ajoutant de l'eau à la solution chlorhydrique, on obtient le corps décrit plus haut, en cristaux que l'on purifie par cristallisation. Il se forme probablement une combinaison intermédiaire $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{Az} \\ \text{SH} \end{smallmatrix} \text{HCOC}^6H^5$ qui se transforme, avec sépara-

tion d'eau, dans la combinaison $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{Az} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C} - C^6H^5$; l'auteur propose d'appeler cette combinaison *benzénylamidophénylmercaptan*.

C. GCH.

Sur l'hydroxylation par oxydation directe ; par MM. R. MEYER
et A. BAUR (1).

Dans le cours de ses recherches sur l'introduction directe du groupe hydroxyle dans les composés organiques (*Bull. Soc. chim.*, t. 32, p. 575), l'un des auteurs a trouvé récemment que l'acide cumène-sulfonique, ainsi que l'acide cuminique se convertissent, par oxydation au moyen du permanganate de potassium, en acides hydroxylés, tandis que l'acide propylbenzine-sulfonique, isomère du précédent, se comporte d'une manière différente. De nouvelles recherches entreprises par les auteurs sont venues confirmer les résultats précédents.

Le dérivé sulfonique de la propylbenzine normale, préparée d'après la méthode de M. Fittig, a été converti en sel de baryum, puis en sel de potassium qu'on a oxydé par le permanganate de potassium, en présence de potasse caustique. La solution alcaline, séparée du bioxyde de manganèse formé, neutralisée par l'acide sulfurique et évaporée à sec, fournit, par extraction à l'alcool à 95 % bouillant, du propylbenzine-sulfonate de potassium non attaqué; le seul produit d'oxydation observé par les auteurs étant de l'acide carbonique, il en résulte qu'une partie du sel est brûlée par le permanganate, sans qu'il se forme de dérivés insolubles.

L'oxydation de l'acide cumène-sulfonique, préparé au moyen de l'acide cuminique et du cumène, donne des résultats tout différents.

Le sel de potassium de cet acide se convertit, sous l'influence du permanganate de potassium, en oxypropylbenzine-sulfonate.

Cette transformation, entièrement analogue à celle que les auteurs ont observée avec l'acide cuminique, consiste donc dans la substitution d'un groupe hydroxyle à un atome d'hydrogène du groupe isopropyle renfermé dans la molécule d'acide cumène-sulfonique.

L'acide oxypropylbenzine-sulfonique formé $C^6H^4 < \begin{smallmatrix} C^6H^4.OH \\ SO^3H \end{smallmatrix}$,
a été converti en chlorure sulfonique et en sulfamide, par l'action consécutive du perchlorure de phosphore et de l'ammoniaque.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2238.

Les dérivés obtenus, comparés à ceux correspondant aux acides propylbenzine-sulfonique normal et cumène-sulfonique, s'en distinguent par les caractères suivants :

La propylbenzine-sulfamide normale, très peu soluble dans l'eau bouillante, cristallise dans ce véhicule en écailles brillantes, fusibles à 110°.

La cumène-sulfamide fond à 107-108°, et cristallise moins nettement.

L'amide préparée à l'aide de l'acide oxypropylbenzine-sulfonique, fusible à 152°, a pour formule $C^6H^4 \begin{smallmatrix} C^3H^5 \\ \text{SO}^2.AzH^2 \end{smallmatrix}$. C'est donc la *propénylbenzine-sulfamide*, formée par l'élimination, sous l'influence du perchlorure de phosphore, de H^2O dans la molécule de l'amide saturée. En solution alcoolique, le corps en question décolore énergiquement le brome à froid ; son caractère de combinaison non saturée s'accuse donc nettement, quoique les auteurs n'en aient pas encore fait l'analyse.

La formation de la propénylbenzine-sulfamide est d'ailleurs analogue à celle de l'acide propénylbenzoïque (*Bull. Soc. chim.*, t. 32, p. 577), résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide oxypropylbenzoïque.

En résumé, les recherches précédentes, confirmant les idées émises par l'un des auteurs, prouvent qu'il n'y a hydroxylation par oxydation directe que lorsque celle-ci affecte des atomes d'hydrogène tertiaires. La transformation réussit avec les acides cumène-sulfonique, cuminique et isobutyrique, ces corps remplissant les conditions indiquées ; elle n'a pas lieu avec l'acide propylbenzine-sulfonique normal ni avec l'acide butyrique normal.

Les auteurs ont entrepris de nouvelles recherches dans la même voie, pour voir s'il y a lieu de généraliser les résultats obtenus.

H. D.

Action répétée du chlore sur l'isodinaphtyle ; par M. WATSON SMITH (1).

Les travaux de MM. Merz, Ruoff et Zetter ont fait voir que tous les corps aromatiques perchlorés, soumis à l'action pro-

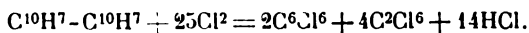
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2131.

longée du chlore, se dédoublent en paraffines perchlorées, en benzine perchlorée et parfois en diphényle perchloré.

L'auteur a soumis l'isodinaphtyle à l'action répétée du chlore, en chauffant l'hydrocarbure en tubes scellés avec 10 fois son poids de pentachlorure d'antimoine. On ajoute le perchlorure d'antimoine par petites portions, la masse charbonne et dégage HCl; on scelle le tube et l'on chauffe pendant 2-3 heures à 150°. Après quoi, on rouvre le tube pour diminuer la pression et on fait passer un courant de chlore sec pour transformer tout le trichlorure d'antimoine en pentachlorure. On referme le tube et on le chauffe pendant 2-3 heures à 250°. En répétant la même opération et en chauffant ensuite à 350°, puis à 400°, la pression diminue de plus en plus et devient nulle lorsque le tube a été chauffé pendant quelque temps à 400°. Le produit de la réaction, après avoir été traité par l'acide chlorhydrique concentré, est lavé avec une solution concentrée et chaude d'acide tartrique, puis lavé à l'eau. Ce produit présente un aspect résineux et fournit par sublimation de petites aiguilles blanches d'une odeur camphrée, fusibles à 182°, qui sont sans doute de l'éthane perchloré. Cette substance, chauffée de nouveau en tubes scellés avec 10 fois son poids de perchlorure d'antimoine dégage de l'acide chlorhydrique.

Le produit final est une masse cristalline, qu'on lave à l'eau, que l'on sèche à 80°, et qui par sublimation fournit de longues aiguilles fusibles à 220°-223°, qui sont probablement de la benzine hexachlorée et des aiguilles plus petites ou des prismes d'éthane perchloré, fusibles à 182°.

On voit que l'isodinaphtyle se dédouble assez nettement sous l'influence du chlore, en benzine perchlorée et éthane perchloré, suivant l'équation



En faisant agir le chlore sur la phénylnaphtaline, reproduite synthétiquement par l'auteur (Voir t. 34, p. 304), on obtiendrait probablement du diphényle perchloré et de l'éthane perchloré.

J. R.

Action du chlore sur le chlorure α -naphtylsulfureux et sur la γ -trichloronaphtaline; par M. O. WIDMANN (1).

Dans une communication précédente (t. 33, p. 82), l'auteur a décrit l'action du chlore sur le β -chlorure naphtylsulfureux. Il a constaté que le α -chlorure naphtylsulfureux se comporte d'une manière analogue, en donnant avec le chlore un tétrachlorure de chlorure naphtylsulfureux, que la potasse alcoolique transforme en un acide dichloro-naphtylsulfureux; le chlorure de cet acide, traité par le perchlorure de phosphore, se convertit en une naphtaline trichlorée.

Pour déterminer la constitution de ce dernier corps, l'auteur l'a transformé, par oxydation, en un acide phthalique.

Tétrachlorure du chlorure α -naphtylsulfureux.



Il a été préparé en traitant par un courant de chlore sec le chlorure α -naphtylsulfureux pur, dissous dans le sulfure de carbone, jusqu'à ce que l'augmentation de poids corresponde à deux molécules de chlore; on laisse ensuite la réaction s'achever en abandonnant pendant quelque temps le liquide au repos, dans un vase fermé. Par évaporation du sulfure de carbone, on obtient le tétrachlorure du chlorure α -naphtylsulfureux sous la forme d'une huile transparente et jaunâtre, que l'auteur n'a pu solidifier. Ce composé est soluble dans les véhicules usuels, sans toutefois y cristalliser. La potasse alcoolique le convertit en un dichloronaphtylsulfite de potassium.

Chlorure α -dichloronaphtylsulfureux, $C^{10}H^5Cl^2SO^2Cl$. L'auteur l'a préparé en traitant le α -dichloronaphtylsulfite de potassium, desséché à 180° , par la quantité équivalente de perchlorure de phosphore. Après lavage et recristallisation dans l'acide acétique cristallisable et dans la benzine, le chlorure naphtylsulfureux se présente sous la forme d'écailles ou d'aiguilles brillantes, fusibles à 145° . Chauffé avec de l'eau en tube scellé, il se transforme en un acide α -dichloronaphtylsulfureux (voir la note suivante).

γ -Trichloronaphtaline, $C^{10}H^5Cl^3$. Lorsqu'on chauffe le chlo-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 222.

rure α -dichloronaphtylsulfureux avec le perchlorure de phosphore, en élevant graduellement la température jusqu'à la distillation du produit formé, on obtient une trichloronaphtaline, cristallisant dans l'alcool en longues aiguilles blanches et brillantes, fusibles à 103° . D'après son point de fusion et ses propriétés, ce corps paraît être identique avec la γ -trichloronaphtaline préparée par M. Atterberg, en traitant la nitronaphtaline par le chlore et distillant l'huile formée.

Le mode de formation de la γ -trichloronaphtaline prouve d'ailleurs qu'un de ses trois atomes de chlore occupe la position α . Quant aux deux autres atomes de chlore, l'auteur a essayé d'en déterminer la position en oxydant la γ -trichloronaphtaline en un acide phtalique. L'oxydation, effectuée avec de l'acide azotique ordinaire, à 175° environ, fournit un composé qui, après lavages à l'eau, se dépose d'une solution aqueuse en aiguilles cristallines et dont la composition semble répondre à celle d'un acide dinitrodichlorophtalique. La γ -trichloronaphtaline renferme dès lors deux atomes de chlore dans l'un des noyaux benzéniques et un atome de chlore dans l'autre.

La ζ -trichloronaphtaline et la γ -trichloronaphtaline ayant été préparées suivant des méthodes analogues, la constitution de ces deux corps est probablement la même, à cette différence près que dans le premier l'atome de chlore isolé occupe la position β , tandis qu'il a la position α dans le second.

H. D.

Sur un acide α -dichloronaphtylsulfureux et sur ses sels ;

par M. O. WIDMANN (1).

Dans la note précédente, il a été parlé d'un chlorure α -dichloronaphtylsulfureux, fusible à 148° . Chauffé avec de l'eau vers 140° , en tube scellé, ce corps se transforme dans l'acide sulfonique correspondant, $C_6H_5Cl_2SO_3H$, qui, par refroidissement de la solution, se dépose en longues aiguilles incolores et brillantes, assez solubles dans l'eau froide.

Comme son isomère, l'acide β -sulfonique, ce composé possède des propriétés acides très énergiques. Ses sels, très stables, sont peu solubles dans l'eau et cristallisent en aiguilles ou en paillettes ; plusieurs d'entre eux ne perdent toute leur eau de cristal-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2231.

lisation qu'à une température voisine de 200°; ils ne présentent pas la consistance gélatineuse de l'acide β -sulfonique et de ses sels.

Le *sel de potassium*, $C^{10}H^5Cl^2SO^3K + 2H^2O$, s'obtient par ébullition du chlorure sulfonique avec la potasse alcoolique. Il cristallise dans l'eau en fines aiguilles blanches et soyeuses.

Le *sel de sodium*, $C^{10}H^5Cl^2SO^3Na + H^2O$, s'obtient par évaporation de sa solution en longs prismes brillants.

Le *sel d'argent*, $C^{10}H^5Cl^2SO^3Ag + 2H^2O$, préparé en saturant l'acide par le carbonate d'argent, se dépose par le refroidissement de sa solution en aiguilles blanches et brillantes.

Les *sels de baryum*, de *calcium* et de *plomb*, très peu solubles, surtout les deux premiers, forment de petits cristaux blancs et brillants.

Le *sel de zinc* ($C^{10}H^5Cl^2SO^3$) $_2Zn + 7H^2O$, cristallisé en paillettes nacrées, est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude.

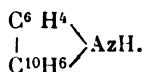
L'*amide*, $C^{10}H^5Cl^2SO^2AzH^2$, s'obtient par ébullition du chlorure avec l'ammoniaque; on évapore à siccité, on lave à l'eau et on fait recristalliser dans l'alcool. Elle constitue des cristaux aplatis, fusibles vers 250°, très solubles dans l'alcool et un peu solubles dans l'eau.

H. D.

Synthèse du phénylnaphtylcarbazol; par MM. C. GRAEBE et W. KNECHT (1).

Dans une note antérieure (t. 33, p. 87), les auteurs ont émis l'opinion que le composé azoté $C^{16}H^{11}Az$, trouvé par M. Brunck dans l'anthracène brut, était un carbazol dérivant d'une des deux phénylnaphtalines. L'expérience a confirmé cette idée, car lorsqu'on fait passer les vapeurs de β -phénylnaphtylamine à travers un tube chauffé au rouge, on obtient le composé $C^{16}H^{11}Az$. Dans les mêmes conditions la diphenylamine fournit le carbazol, ainsi que l'a démontré M. Graebe (t. 13, p. 86).

Le composé $C^{16}H^{11}Az$ est donc le *phénylnaphtyl-carbazol*,



M. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 2242.

Sur la décomposition de l'indican végétal à l'abri de l'air ;
par **MM. E. SCHUNCK et H. ROEMER** (1).

Les auteurs ont décomposé l'indican par l'acide chlorhydrique, dans le vide, sur le mercure. Ayant ensuite introduit du chloroforme dans le tube, ils ont vu ce dissolvant rester parfaitement incolore. Il en a été de même après que l'on eût vidé le tube, sursaturé la solution par la potasse et agité avec le chloroforme. Il ne s'était donc formé directement ni indigo bleu, ni indigo blanc, car celui-ci se serait oxydé par l'exposition à l'air en produisant de l'indigo bleu, soluble dans le chloroforme.

La solution alcaline, y compris la partie insoluble, ne fournit pas non plus d'indigo lorsqu'on la traite par le chlorure ferrique ou par l'acide chromique ; mais les produits formés n'ont pu être étudiés.

Les choses se passent tout autrement lorsque la décomposition de l'indican, dans le vide, a lieu en présence du chlorure ferrique. Il y a alors production d'indigo bleu et d'un produit soluble dans l'alcool avec une couleur pourpre, sans doute l'indigopurpurine.

ED. W.

Décomposition de l'acide rubianique par l'acide chlorhydrique en présence du mercure ; par **MM. E. SCHUNCK et H. ROEMER** (2).

L'acide rubianique, le glucoside de l'alizarine, traité comme l'indican, se comporte tout différemment : l'influence du vide est sans effet, mais le mercure intervient dans la réaction. Si l'on agite une solution chlorhydrique d'acide rubianique avec du mercure, la couleur jaune vire au vert et il se produit un dépôt jaune-gris. L'éther dissout ce dépôt en grande partie en laissant du calomel. Évaporée, la solution étherée abandonne une masse cristalline jaune, exempte d'alizarine et soluble dans les alcalis étendus avec une couleur jaune. Cette solution devient rouge pourpre à l'air et ressemble alors à une solution de purpurine ; en même temps, il se dépose un précipité d'un rouge vif. La couleur pourpre de la solution devient violette lorsqu'on la chauffe avec de la potasse concentrée.

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2311.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 2312.

Sur la synthèse des homologues de l'hydrocarbostyryle et de la quinoléine; par MM. A. BEYER et O.-R. JACKSON (1).

Dans une communication antérieure (t. 34, p. 308), l'un des auteurs a montré qu'on pouvait réaliser la synthèse de la quinoléine par voie humide, en partant de l'hydrocarbostyryle. En faisant les homologues de ce dernier, on aura donc ceux de la quinoléine. La préparation du carbostyryle et de l'hydrocarbostyryle se réalise comme celle de la coumarine et de l'hydrocoumarine.

Il faut ici rappeler que la coumarine n'est pas l'anhydride de l'acide orthocoumarique, mais d'un acide isomère qui, par simple déshydratation, donne la coumarine; car cet acide orthocoumarique chauffé ne donne pas d'anhydride directement, et il faut s'adresser à son dérivé acétylé pour obtenir la coumarine. Il y a là une isomérisie assez mal définie et non susceptible d'être exprimée par des formules de constitution; c'est le cas de l'acide maléique.

L'acide orthoamidocinnamique présente les mêmes propriétés.

Cet acide, obtenu en réduisant de l'acide orthonitrocinnamique par l'étain et l'acide chlorhydrique, se décompose quand on le chauffe, sans donner de carbostyryle, tandis qu'on obtient facilement ce corps avec l'acide acétyl-orthoamidocinnamique, à l'aide de la chaleur. De même encore, le carbostyryle par hydratation fournit un acide *reversible* en carbostyryle et qui présente les mêmes relations d'isomérisie avec l'acide orthoamidocinnamique que l'acide de la coumarine avec l'acide orthocoumarique.

(Pour le carbostyryle et les coumarines, voyez les précédents mémoires de M. Beyer et de M. Perkin.)

L'acide fumarique, par hydrogénation, donne l'acide succinique; l'acide orthocoumarique donne aussi un acide hydrogéné, tous deux passant facilement à l'état d'anhydride. L'acide orthoamidocinnamique donne directement un anhydride, l'hydrocarbostyryle, quand on le réduit.

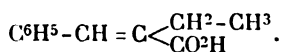
De l'analogie constante de la coumarine et du carbostyryle, on peut conclure qu'il existe une série de carbo- et d'hydrocarbostyryles parallèle à celle des coumarines de Perkin, et qu'on pourra

(1. *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 115.

les obtenir avec les dérivés orthonitrés des acides phényl-acrylique, phényl-crotonique et phényl-angélique préparés par cette même méthode de Perkin.

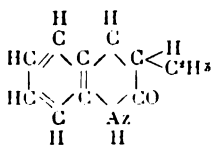
Les auteurs sont partis de l'acide phénylangélique, préparé à l'aide de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide butyrique normal. Cet acide est hydrogéné par l'amalgame de sodium ; on a ainsi l'acide phénylvalérianique, celui-ci est nitré ; le mélange des dérivés nitrés est réduit et transformé ainsi en acides amidés, parmi lesquels se trouve l'hydrocarbostyryle dérivé ortho, qui seul se précipite quand on acidule la solution alcaline de réduction.

L'acide phénylangélique, d'après l'étude de l'hydrocarbostyryle résultant, n'est pas un acide normal, comme Perkin le pensait, mais bien comme le voulait Fittig, un acide éthyphénylacrylique :

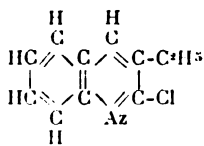


donnant par réduction un acide éthyphénylpropionique. En effet, quand on traite son *hydrocarbostyryle* par PCl^5 , on obtient un corps formulé $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{AzCl}$, qui est, comme nous le verrons, un dérivé *éthylé* analogue à la dichloroquinoléine fournie par l'hydrocarbostyryle, et se transformant comme elle, par l'action de l'acide iodhydrique, en une base présentant les caractères de la quinoléine. Il ne se forme pas ici de dérivé dichloré, attendu que la place d'un Cl est occupée par C^2H^5 .

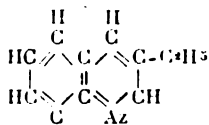
Les formules suivantes sont indispensables pour la clarté du sujet :



Éthyhydrocarbostyryle.



Éthylchloroquinoléine.



Éthylquinoléine.

Elles montrent les étapes successives de la réaction.

L'acide *éthylphénylpropionique* seul donne de l'hydrocarbosty-

ryle, parce que le groupe éthyle y étant latéral, il existe ainsi une chaîne continue en C^3 , capable de former avec AzH^2 (ortho) un anneau de quatre mailles, symétrique de celui de la benzine, et menant par conséquent à la quinoléine. Ces hypothèses rentrent dans celle de Koerner, qui fait de la quinoléine une naphthaline dont $=CH-$ est remplacé par $=Az-$.

L'acide phénylvalérianique normal a été préparé par la méthode de Perkin, en partant de l'aldéhyde cinnamique et de l'acide acétique, puis en hydrogénant l'acide phénylangélique formé. On a nitré, puis réduit cet acide sans obtenir de corps analogue à l'hydrocarbostyryle, bien que le dérivé ortho dût se trouver parmi les produits.

Acide phényléthylpropionique $C^{11}H^{14}O^2$. — On le prépare en traitant l'acide phénylangélique par une quantité calculée d'amalgame de sodium et par 5 à 10 fois son poids d'eau; il ne se dégage pas d'H. On termine en ajoutant un excès d'amalgame, en précipitant par un acide et enlevant le produit par l'éther. Cet acide est une huile bouillant à 272° sans décomposition.

Sel d'argent $C^{11}H^{13}AgO^2$. — Précipité caillebotté blanc insoluble.

Éthylhydrocarbostyryle $C^{11}H^{13}AzO$. — La nitration de l'acide phényléthylpropionique se fait par portions de 4 à 5 grammes avec 4 fois ce poids d'acide azotique fumant ajouté petit à petit en refroidissant. On précipite par l'eau une huile pouvant devenir solide. Le produit lavé est introduit par portions dans le mélange réducteur de Sn et de HCl. Finalement, on étend d'eau chaude, on traite par H^2S et on filtre à chaud : par refroidissement, ou en enlevant par l'éther, on obtient des cristaux d'éthylhydrocarbostyryle. Ce corps est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Peu soluble dans l'eau chaude, celle-ci le laisse déposer par refroidissement et la solution devient laiteuse avant de fournir des cristaux. Il est soluble dans les acides concentrés et ne donne pas de chloroplatinate. Il est sans réaction acide. Fusible à $87-88^\circ$.

Éthylchloroquinoléine $C^{11}H^{10}ClAz$. — Résulte de l'action de PCl^5 sur le précédent produit, menée comme dans le cas de la dichloroquinoléine. On neutralise par du carbonate de sodium, puis on distille dans la vapeur d'eau. Ce corps est soluble dans les dissolvants ordinaires excepté l'eau; il fond à $72-73^\circ$.

L'éthylchloroquinoléine est une base faible qui donne un beau chloroplatinate soluble dans l'alcool et décomposable par l'eau en régénérant la base; ce sel a pour formule $(C^{11}H^{10}ClAzHCl)^2PtCl^4$.

Dans la distillation de l'éthylchloroquinoléine avec la vapeur d'eau, il se forme un résidu qui, après plusieurs cristallisations dans l'acide chlorhydrique étendu, fond à 168°, ne renferme pas de chlore et donne un chloroplatinate $(C^{11}H^{11}AzO, HCl)_2PtCl_4$, décomposable par l'eau. Ce corps est sans doute l'éthylcarbostyryle.

Éthylquinoléine $C^{11}H^{11}Az$. — Dérivé par réduction du précédent au moyen de l'acide iodhydrique dissous dans l'acide acétique. Dans cette base isomérique ou identique avec la cryptidine, la position du groupe C^2H^5 est bien déterminée par rapport à Az et à C^6H^4 , c'est la β -éthylquinoléine.

Chloroplatinate $(C^{11}H^{11}Az, HCl)_2PtCl_4$. — Insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau chaude; il paraît renfermer de l'eau de cristallisation.

Acide phénylvalérianique normal $C^{11}H^{14}O_2$. — Perkin, par l'action de l'anhydride acétique sur l'aldéhyde cinnamique, a obtenu l'acide cinnaménylacrylique que l'amalgame de sodium transforme en acide dihydrocinnaménylacrylique. L'auteur a trouvé que cet acide pouvait cristalliser par l'action du froid et se transformer en un acide désormais solide et fusible à 28-29°. Cet acide n'étant pas saturé, fixe Br^2 en solution sulfocarbonique, et le nouveau dérivé fond à 108-109°.

Pour fixer encore H^2 sur l'acide dihydrocinnaménylacrylique, on chauffe celui-ci avec une solution acétique d'acide iodhydrique en tube scellé à 160° pendant 6 heures.

Le produit, traité par l'eau et l'acide sulfureux, donne une huile bientôt transformée en un acide $C^{11}H^{14}O_2$ cristallisé et fusible à 58-59°; peu soluble dans l'eau bouillante, il se dépose par refroidissement en lames rhombiques. Il est facilement soluble dans les autres dissolvants. Le sel de baryum est peu soluble et celui d'argent insoluble.

A. E.

Action du perchlorure et de l'oxychlorure de phosphore sur le chlorhydrate de cinchonine; par M. W. KÖNIGS (1).

Étudiant la question de savoir sous quel état l'oxygène est contenu dans la cinchonine, l'auteur rappelle, outre les dé-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 285.

rivés acétyliques et benzoïques de M. Schützenberger, les corps (1) $C^{19}H^{21}Az^2Cl + H^2O$ et $C^{20}H^{23}Az^2OCl + H^2O$, que Zorn a obtenus en faisant réagir à 140-145° l'acide chlorhydrique saturé sur la cinchonine et sur la quinine (t. 31, p. 515), et qu'il regarde comme provenant de la substitution de Cl à (OH), tandis que Hesse (t. 24, p. 318), s'appuyant sur ce fait qu'on ne peut les déshydrater sans les détruire, les considère comme résultant d'une fixation d'acide chlorhydrique.

Skraup (t. 34, p. 182) qui, avec HBr en solution saturée, a obtenu un dérivé $C^{19}H^{23}Az^2OBr, 2HBr$ en partant de la cinchonine, arrive aux mêmes conclusions. Ce dernier auteur, par oxydation de la cinchonine ($C^{19}H^{22}Az^2O$) au moyen du permanganate, ayant obtenu une base $C^{18}H^{20}Az^2O^3$, la cinchoténine et de l'acide formique, pense que la cinchonine renferme OCH^3 .

L'hypothèse de Wischnegradsky (t. 33, p. 534), qui fait de la cinchonine une acétone, ne s'accorde guère avec l'impossibilité d'obtenir un dérivé de réduction par fixation de H^2 sur la base. Bien qu'on pensât, d'après une expérience, que le perchlorure de phosphore n'agissait qu'en détruisant la matière, l'auteur a traité 1 partie de chlorhydrate de cinchonine séché à 110° par 2 parties de perchlorure de phosphore en solution dans 6 parties de $POCl^3$. Il se forme de l'acide chlorhydrique et la masse s'échauffe; on termine la réaction en chauffant à 100° pendant quelque temps. Le produit refroidi est jeté dans de l'eau glacée et traité par AzH^3 pour décomposer les dérivés chlorophosphoriques. Dès l'abord, il se précipite un corps résineux jaunâtre qu'on sépare; puis par une nouvelle addition d'ammoniaque le liquide devient laiteux et laisse déposer, au bout d'un certain temps, une masse cristalline qu'on lave à l'eau et qu'on fait cristalliser dans l'alcool, après l'avoir une fois précipitée de ce dissolvant au moyen de l'eau en excès.

On obtient ainsi des aiguilles blanches, fusibles à 52°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et le sulfure de carbone, un peu solubles dans l'eau bouillante. Séchées sur l'acide sulfurique, ces aiguilles peuvent se représenter, d'après les analyses, aussi bien par $C^{19}H^{21}ClAz^2$ que par $C^{19}H^{19}ClAz^2$. On ne peut trancher la question analytiquement pour une différence d'hydrogène si

(1) Formule de Zorn $C^{20}H^{23}Az^2Cl + H^2O$ rectifiée.

faible, et, dès lors, on ne peut décider si, comme la première formule le montre, il y a substitution de Cl à (OH), ou bien, selon la seconde, formation d'un dérivé de passage $C^{19}H^{20}Cl^2Az^2$ aux dépens d'un groupe acétonique et perte de HCl par ce dérivé.

A. E.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur une nouvelle méthode de dosage de l'oxyde ferreux en présence d'oxyde ferrique et d'acides organiques, même de sucre de canne; par M. J.-M. EDER (1).

Le dosage d'oxyde ferreux en présence d'oxyde ferrique au moyen du permanganate de potassium ou du chlorure d'étain devient impossible lorsque la liqueur renferme des matières organiques, par suite de l'action de celles-ci. De même le carbonate de baryum ne peut servir en présence d'acides citrique et tartrique, et le chlorure d'or donne des résultats trop élevés lorsqu'on opère sur des solutions qui contiennent de l'acide oxalique.

L'oxalate ferroso-potassique précipite de l'argent métallique d'une solution d'azotate d'argent, et un excès de ce dernier sel transforme tout l'oxalate ferroso-potassique en sel ferrique, ainsi que M. Eder l'a démontré. Il emploie cette réaction pour doser l'oxyde ferreux dans les liquides dont il est question. Voici le mode opératoire.

Lorsque la solution renferme de l'acide tartrique, l'argent métallique déposé est exempt d'oxalate, et il suffit de peser le dépôt argentique. Une molécule d'oxyde ferreux correspond à un atome d'argent.

On ajoute à la solution légèrement acide, de l'oxalate neutre de potassium en excès et puis du nitrate d'argent. Après quelques minutes, on y ajoute assez d'acide tartrique pour empêcher la précipitation de l'oxyde ferrique par l'ammoniaque, et alors on verse un excès d'ammoniaque dans le liquide et un peu de sel

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. 1, p. 140, février 1880. — *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 502.

ammoniac. Ce dernier est destiné à faciliter l'agglomération de l'argent métallique. On lave avec une solution étendue de sel ammoniac et d'ammoniaque. Il faut opérer dans la lumière diffuse, et, dans le cas de dosages très exacts, dans une atmosphère d'acide carbonique. Les chlorures n'entravent pas le résultat, à la condition d'employer un grand excès d'azotate d'argent. Pour avoir des chiffres plus exacts, on peut dissoudre l'argent métallique et le transformer en chlorure que l'on pèse. Voici les résultats obtenus :

I. Sel ferreux en présence d'acide oxalique; perte moyenne : 0,75 %.

II. Sel ferreux mélangé de 5 à 6 fois son poids de chlorure ferrique en présence d'acide oxalique; perte : 2 %.

III. Sel ferreux en présence d'acide tartrique; perte moyenne : 1,37 %.

IV. Sel ferreux avec acide citrique; perte : 0,31 %.

V. Sel ferreux avec les acides tartrique et citrique; perte : 1,83 %.

VI. Sel ferreux en présence d'acides tartrique et citrique et de sucre de canne; perte : 0,15 %.

M. W.

Dosage du chrome et du tungstène dans l'acier et dans leurs alliages avec le fer ; par M. R. SCHAEFFEL (1).

Dosage du chrome. — La substance bien pulvérisée est traitée par une solution de chlorure double de cuivre et de sodium qui dissout la plus grande partie du fer; le résidu qui contient tout le chrome mélangé avec un peu de fer est fondu avec un mélange de carbonate et de nitrate de soude. La masse fondue est traitée par l'eau jusqu'à ce qu'elle se transforme en une poudre; on filtre, et on a dans la solution tout le chrome sous la forme de chromate de soude; on neutralise par l'acide chlorhydrique; on ajoute de l'alcool, et on évapore à sec. On reprend par l'eau et on filtre pour séparer la silice s'il y en a, puis on dose le chrome dans la solution par la méthode ordinaire. Quand l'alliage contient plus de 8 % de chrome, l'attaque par le chlorure de cuivre et de sodium est très faible; dans ces cas, on traite la substance par l'acide chlorhydrique à chaud pendant assez longtemps. Le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1833.

résidu est fondu avec le carbonate et le nitrate de soude; la masse est dissoute dans l'acide chlorhydrique étendu. La solution est ajoutée à celle qu'on a obtenue par le traitement à l'acide chlorhydrique. On neutralise jusqu'à ce que le liquide ne soit plus que faiblement acide, et on ajoute de l'acétate et du permanganate de potassium. En chauffant à l'ébullition, la plus grande partie du fer se précipite; on ajoute du carbonate de soude pour précipiter tout le fer; on chauffe encore une fois à l'ébullition et on filtre. La solution filtrée contient tout le chrome à l'état de chromate alcalin.

Au lieu d'employer du permanganate de potassium, on peut oxyder la solution par le brome.

Le dosage du tungstène dans ses alliages avec le fer se fait de la même manière que celui du chrome.

M. B.

Sur le dosage du cobalt et du nickel; par M. Ed. DONATH (1).

Quand on ajoute à une solution de cobalt un excès de potasse et puis de l'iode, et qu'on porte à l'ébullition, l'oxydure de cobalt est transformé en oxyde, tandis que l'oxydure de nickel reste intact dans les mêmes conditions.

L'auteur base sa méthode sur cette propriété. La solution qui contient du cobalt et du nickel est partagée en deux. L'une des parties est traitée par une solution de potasse et par le brome, qui transforme les deux oxydures en oxydes. L'autre est traitée par une solution de potasse et par l'iode qui ne transforme que l'oxydure de cobalt. On dose les oxydes par la méthode volumétrique. Pour cela, on fait bouillir chacun des deux précipités encore frais avec de l'acide chlorhydrique; le chlore qui se dégage est reçu dans une solution d'iodure de potassium et l'iode mis en liberté, titré par l'hyposulfite de soude. La différence des nombres obtenus par le titrage, entre les deux oxydes et l'oxyde de cobalt, donne la valeur pour le nickel. Cette méthode est une modification de celle de M. E. Fleischer (2).

M. B.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 12, p. 1868.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. 15, p. 61.

Sur le dosage de l'acétone dans l'alcool méthylique ;par **M. G. KRÄMER** (1).

Les méthylènes commerciaux, même les plus purs, contiennent tous des quantités notables d'acétone. Pour arriver à en déterminer la proportion, l'auteur s'est appuyé sur un travail de M. Lieben (t. 14, p. 228), d'après lequel l'alcool méthylique pur, préparé avec l'oxalate, ne donne pas d'iodoforme, tandis que l'acétone, au contraire, est susceptible d'en fournir.

On prend 1^{cc} de l'alcool à essayer, on y ajoute 10^{cc} d'une solution bi-normale de soude caustique, et 5^{cc} d'une solution d'iode également bi-normale. L'iodoforme qui se précipite en gros flocons est redissous dans 10^{cc} d'éther, on agite et on laisse reposer quelques instants; 5^{cc} de la solution étherée qui surnage sont évaporés dans un verre de montre taré; on laisse quelques minutes au-dessus de l'acide sulfurique et on pèse. Le poids de l'iodoforme, multiplié par 0,28, donne le poids de l'acétone contenue dans 1^{cc} de méthylène.

En opérant comme ci-dessus, on n'obtient pas d'iodoforme avec l'alcool éthylique, l'acide acétique, ni l'alcool propylique; l'alcool isopropylique en fournit au contraire, ainsi que les acétones renfermant un groupe méthyle.

V. P.

Sur l'analyse du vin ; par M. V. WARTHA (2).

1^o *Recherche des sels de rosaniline dans les vins rouges.* — a). Par la magnésie: 20^{cc} de vin sont traités dans un tube par un excès de magnésie calcinée. Après agitation vigoureuse, on ajoute 1^{cc} d'un mélange à parties égales d'alcool amylique incolore et d'éther, on agite de nouveau, et on laisse reposer.

Dans la plupart des cas, 1 milligramme de fuchsine par litre de vin se reconnaît à la coloration rose du dissolvant; si cependant celui-ci est coloré en jaune ou brun clair, on passe à l'essai suivant. — b). Par l'acétate de plomb. On précipite 20^{cc} de vin par 10^{cc} d'acétate de plomb, on agite et on filtre; on additionne le liquide filtré de 1^{cc} du mélange d'alcool amylique et d'éther, et on secoue. Cette fois encore le dissolvant se colore en rose. — c). Par l'éther.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 1000.(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 657.

On concentre 150-200^{cc} de vin au 1/3 ou au 1/5 de son volume, on ajoute 30-40^{cc} d'éther pur, et on laisse reposer. On décante ensuite l'éther dans une petite capsule de porcelaine et on le laisse s'évaporer dans un endroit chaud, en présence de deux brins de laine de 3 centimètres qui se colorent bientôt en rose s'il y a de la fuchsine. L'un des fils est conservé comme pièce à conviction; l'autre est traité par moitié avec HCl et AzH³. Dans les deux cas, la couleur passe au jaune s'il y a de la fuchsine et au vert s'il y a du violet d'aniline.

On peut découvrir, en opérant ainsi, 1/100 de milligramme de chlorhydrate de rosaniline par litre de vin. Il faut toujours examiner l'ammoniaque que l'on emploie, car ce produit contient souvent des matières organiques qui peuvent masquer les réactions.

2° *Recherche et dosage de l'acide sulfureux dans le vin.* — L'acide sulfureux est un agent de conservation des vins très employé. Non seulement il est nuisible à la santé, mais encore il décolore les vins jeunes et leur donne l'apparence de crus plus anciens; on a donc intérêt à savoir si un vin a été soufré et à quel degré. Pour cela, l'auteur distille 50^{cc} du vin jusqu'à ce que 2^{cc} environ aient passé à la distillation. Il reconnaît l'acide sulfureux dans le liquide distillé par le nitrate d'argent, le nitrate mercurieux et le permanganate de potassium; enfin il le dose en distillant une quantité connue de vin dans une solution titrée d'iode, et mesurant volumétriquement l'iode en excès. V. P.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur le verdissage des conserves alimentaires au moyen de la chlorophylle; par M. BUSSY (1).

MM. Lecourt et Guillemare ont découvert un procédé capable de donner des conserves de légumes, possédant la couleur verte exigée par le commerce, sans l'intervention de composés cuivrés ni d'aucune matière toxique.

(1) *Extrait d'un rapport, adressé au comité consultatif d'hygiène publique de France, sur une pétition adressée au ministre de l'agriculture et du commerce, par MM. Lecourt et Guillemare.*

La matière verte qui colore les légumes et les végétaux, en général, et à laquelle on a donné le nom de chlorophylle, est susceptible de s'altérer sous l'influence de la température élevée et des conditions auxquelles on est obligé de soumettre les légumes pour assurer leur conservation.

Cette altération est d'autant plus prononcée que la quantité de chlorophylle est moindre dans le légume à conserver, de telle façon que ceux qui en contiennent peu se décolorent complètement pendant la préparation.

Le procédé de MM. Lecourt et Guillemare consiste précisément à ajouter aux légumes qu'ils emploient, une surcharge de chlorophylle, de manière qu'après la perte inévitable qu'entraîne la coction à 120°, ils en retiennent encore assez pour présenter la couleur verte des légumes frais. Cette couleur verte qu'ils ajoutent aux légumes est empruntée à des végétaux comestibles, particulièrement aux épinards (*spinacia oleracea*), qui en renferment une grande quantité et facile à extraire.

Par une manipulation appropriée, ils obtiennent cette matière verte en dissolution dans l'eau alcalisée par la soude. L'application de la couleur se fait ensuite de la manière suivante : les légumes étant plongés dans l'eau bouillante, préalablement acidulée par l'acide chlorhydrique, on verse dans le liquide une quantité convenable de dissolution de chlorophylle ; par la saturation de la soude, au moyen de l'acide chlorhydrique, il se produit du sel marin, et la matière colorante se dépose sur le tissu organique, pour accroître l'intensité de sa couleur propre.

Les légumes ainsi traités sont soumis à plusieurs lavages avant d'être enfermés dans les vases où ils doivent subir la température élevée, nécessaire à leur conservation.

Les auteurs ont obtenu une médaille d'or à l'exposition universelle de 1878, pour les conserves préparées par leur procédé.

T. S.

Sur la matière colorante du *palmella cruenta* ;

par M. T.-L. PHIPSON (1).

Le *Palmella cruenta* est une petite algue, rouge de sang, qui se trouve au bas des murs humides blanchis à la chaux. En l'observant au microscope, on s'aperçoit qu'elle se compose de

(1) *Comptes rendus*, t. 89, p. 316.

petites cellules arrondies qui ont environ 0^{mm},004 de diamètre et qui ressemblent aux globules du sang. Ces petites cellules flottent librement dans une mucosité que l'on peut comparer au sérum du sang; mais de plus, elles contiennent une matière colorante rouge-rose que l'auteur a isolée et qui présente des propriétés curieuses.

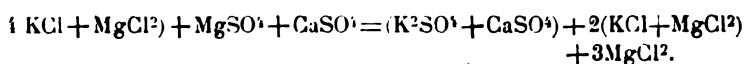
Cette matière colorante, que l'auteur propose de nommer *palmelline*, présente une grande ressemblance avec la matière colorante du sang, l'hémoglobine. Comme cette dernière, elle est insoluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, etc., mais elle se dissout dans l'eau. Comme la matière colorante du sang, la palmelline est dichroïque, se compose d'une matière rouge unie à une substance albumineuse et se coagule par l'alcool, la chaleur et l'acide acétique ajouté à sa solution aqueuse. Elle produit des bandes d'absorption dans le jaune du spectre, mais ces bandes n'occupent pas la même position que celles données par le sang. Sa solution entre aisément en putréfaction à la chaleur de l'été, en dégageant une forte odeur d'ammoniaque et de fromage pourri. Enfin, comme la matière colorante du sang, la palmelline contient du fer. Avec l'acide acétique concentré, la solution de palmelline a donné des cristaux microscopiques, incolores, analogues aux cristaux d'hématine. T. S.

Préparation de sulfate de potassium au moyen de la carnallite.

(Brevet allemand 9108, du 13 octobre 1878. — *Chemisch Industrie*, t. 3, p. 138.)

Lorsqu'on traite une solution de chlorure de potassium par un mélange de sulfate de magnésium et de sulfate de calcium, il se forme un précipité dont la composition est représentée par la formule $K^2SO^4 + CaSO^4 + H^2O$.

Se basant sur cette réaction pour extraire le sulfate de potassium du sel de Stassfurt, l'inventeur ajoute à 100 parties du sel brut la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre seulement la carnallite. La solution obtenue est traitée par un mélange de kiesérite et de gypse finement pulvérisé, dont on prend les proportions exigées par l'équation :



Par agitation de la masse, le sel double ($K^2SO^4 + CaSO^4 + H^2O$) ne tarde pas à se déposer. On le calcine, on reprend par l'eau bouillante qui dissout le sulfate de potassium, et l'on fait cristalliser et évaporer la solution du sel.

H. D.

Procédé d'extraction du sucre de jus de betteraves et de canne, de celui contenu dans les mélasses et autres produits secondaires.

(Brevet allemand 8083, du 17 décembre 1878. — *Chemische Industrie*, t. 3, p. 22.)

On traite 1000 parties de jus frais par 2 parties de chaux sous forme de lait de chaux, et l'on y ajoute, au bout de quelques minutes, 1,25-1,50 % d'alumine colloïdale; on chauffe vers 60-70°, puis on sépare le liquide du dépôt d'alumine; la séparation est complète lorsqu'un échantillon de la liqueur n'est plus troublé par l'oxalate d'ammoniaque et l'acétate de plomb.

Par le traitement indiqué, les acides des sels de potassium sont précipités par le sucrate de chaux avec le concours de l'alumine; celle-ci précipite, en outre, les matières non sucrées colorées et celles incolores. Le jus alcalin peut être débarrassé de l'alcali par l'acide hydrofluosilicique ou le chlorure d'aluminium basique. On évapore ensuite directement le jus, ou bien on le purifie par filtration sur le charbon. Le jus renferme, après filtration, 85 % de sucre cristallisable.

On peut aussi traiter par l'alumine colloïdale les jus résultant de la défécation ordinaire; son emploi présente des avantages dans ce cas, car elle entraîne avec elle la chaux en même temps que les matières organiques non sucrées.

Lorsqu'il s'agit de traiter les mélasses, on étend ces dernières à 40-50° Brix, on y ajoute 1 % de chaux, puis de l'alumine colloïdale jusqu'à ce qu'un échantillon filtré ne soit plus troublé par l'acétate de plomb. Après filtration ou osmose et évaporation du jus, on obtient un sirop inodore et très peu coloré qui, abandonné au repos, fournit une abondante cristallisation de sucre.

H. D.

Élimination des sulfures accompagnant la soude et la potasse brutes fabriquées d'après le procédé Leblanc.

(Brevet allemand 8409, du 22 juillet 1879. — *Chemische Industrie*, t. 3, p. 11.)

La lessive de soude ou de potasse brute, introduite dans un réservoir assez vaste, est traitée par une solution étendue d'un sel de manganèse quelconque, dans les proportions de 1 gramme de ce dernier pour un litre de lessive. Celle-ci étant chauffée vers 50-60°, on y fait passer un courant d'air énergique; l'oxyde manganeux précipité absorbe l'oxygène de l'air pour passer à un degré d'oxydation plus élevé; mais le composé, ainsi formé, cédant immédiatement son oxygène aux sulfures de la liqueur, celle-ci continuera à renfermer de l'oxyde manganeux blanc, jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus de sulfures. Ce point étant atteint, le précipité devient brun, puis noir; on arrête la soufflerie, on laisse le précipité se déposer et on décante la solution limpide. L'opération dure de 3 à 8 heures. Le dépôt noir produit dans le réservoir sert à traiter une nouvelle quantité de lessive.

Un même poids, très faible, d'oxydes de manganèse permet ainsi de débarrasser de leurs sulfures de grandes quantités de lessive.

H. D.

Procédé de désulfuration des résidus de pyrite.

(Brevet allemand 8730, du 22 mai 1879. — *Chemische Industrie*, t. 3, p. 56.)

Les résidus de pyrite, contenant encore du soufre, sont réduits en petits fragments et bouillis avec une solution de permanganate alcalin. Il se forme du sulfate de sodium et du peroxyde de manganèse. On élimine le premier de ces composés par lavage; le second reste comme résidu, mélangé à de l'oxyde de fer, et peut être traité comme minerai de fer manganésé.

H. D.

Sur la fabrication de l'oxyde de zinc et du sulfure de zinc.

(Brevet allemand. — *Chemische Industrie*, t. 3, p. 13 et 14.)

L'oxyde de zinc est obtenu, d'après le brevet, par réduction du sulfate de zinc au moyen du charbon de bois. On chauffe le

mélange de ces deux corps au rouge sombre dans des cornues en grès ou en verre, semblables aux cornues à gaz, ou bien encore dans des fours à mouffles fermés. Si l'on n'a pas en vue d'obtenir un produit parfaitement blanc et pur, on emploie un mélange de sulfate de zinc brut et de houille ou de blende. La réduction peut encore être effectuée au moyen des gaz des fours Siemens ou de vapeurs d'hydrocarbures; dans ce cas, on introduit dans la cornue le sulfate de zinc sec et pulvérisé.

Le sulfure de zinc est préparé en amenant les vapeurs de zinc, produites à l'aide de zinc métallique ou d'un mélange d'oxyde de zinc avec des agents réducteurs, dans une chambre renfermant de la vapeur de soufre, et dont la température dépasse un peu celle de l'ébullition du soufre. L'excès de soufre est condensé dans un condensateur relié à la chambre.

H. D.

Sur la désulfuration des lessives de soude (1).

(*Chemische Industrie*, t. 3, p. 167.)

Le procédé suivant, dû à M. Scheurer-Kestner, est employé avec succès dans la maison Kestner pour désulfurer les soudes. On précipite une solution de chlorure de zinc par la chaux et on introduit l'hydrate de zinc lavé dans la lessive à traiter; l'addition se fait par petites portions à la fois, jusqu'à désulfuration complète, ce que l'on constate par l'examen d'échantillons de la liqueur filtrés. Le sulfure de zinc, séparé par décantation, est ensuite lavé sur filtre, puis traité par l'acide chlorhydrique: l'hydrogène sulfuré ainsi dégagé est absorbé par de la chaux. Le chlorure de zinc formé sert de nouveau à une seconde désulfuration.

Ce procédé permet de convertir le sulfure de sodium en soude caustique sans élever les frais de fabrication, les frais de désulfuration se trouvant compensés par l'augmentation de valeur des soudes obtenues.

H. D.

Le Gérant: G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 12 NOVEMBRE 1880.

Présidence de M. Friedel.

La Société reçoit les imprimés suivants :

Notice sur les indigos aux expositions universelles, par M. JACQUES ARNAUDON, Turin, 1880.

Guide au musée mercilogique et industriel municipal de Turin, par M. JACQUES ARNAUDON.

Notice sur l'école spéciale des officiers experts pour la réception du matériel de l'armée, par M. JACQUES ARNAUDON, Turin, 1880.

Appréciation des nouvelles théories chimiques, par M. KUPFER-SCHLAEGER.

Bulletin de l'Académie des sciences de Saint-Petersbourg, t. XXVI, n° 1.

Mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux, 2^e série, t. IV, 1^{er} cahier, 1880.

Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, à Harlem, t. XV, livraisons 1 et 2.

Bulletin de la Société industrielle de Rouen, n° de mars, avril, mai, juin, juillet, août 1880.

Procès-verbaux des séances du comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse. Séances des 14 juillet et 13 octobre 1880.

Journal de la Société de pharmacie de Constantinople, n° de juin et juillet 1880.

Description de deux lacs de la région du Caucase riches en sulfate de soude, par M. C. GAUTHIER.

Recueil des travaux chimiques du Dr D. FREIRE (Rio-de-Janeiro).

Revista farmaceutica, t. XVIII, n° 6, 7, 8, Buenos-Ayres, 1880.

Nuovi studi sulla poligenesi dei minerali, par M. BOMBICCI.

Collezione di alcune memorie, note ed opuscoli, par le professeur S. ZINNO.

Ricerche intorno alla formazione dell' idrato ferrico, par M. TOMASI.

Osservazioni sull' attuale peso atomico dell' alluminio, par le même.

Dei vini. — Metodi popolari per svelarne le falsificazioni, par M. S. BALSAMO.

Handbuch der organischen Chemie, par M. F. BEILSTEIN, 1^{re} livraison.

Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft, t. XIV, 2^e cahier.

M. FRÉVET (Gustave), 53, rue Réaumur, est nommé membre résidant.

M. le président annonce que le syndicat des produits chimiques a bien voulu faire don à la Société d'une somme de 250 francs en laissant espérer le renouvellement annuel de ce don.

M. ESCHACH présente une note intitulée : *Urée, sucre et hypobromite de soude*.

MM. ALLARY et PELLIEUX font connaître un nouveau mode d'obtention de l'iode de potassium dérivé des varechs.

M. ECHSNER a observé que le chloraurate de lutidine subit les mêmes modifications que le chloroplatinate par l'ébullition de sa solution aqueuse.

Dans une seconde communication, M. ECHSNER annonce qu'en faisant passer du nitrite d'amylo dans un tube de fer porté au rouge sombre naissant, il a obtenu des composés basiques. Ces composés ont une odeur analogue à celle des bases pyridiques; ils sont solubles dans l'acide chlorhydrique et donnent des chloroplatinates solubles dans l'alcool. L'auteur se réserve l'étude de ces composés, dont il a obtenu une très faible quantité, le rendement n'étant que de 1 % environ.

Enfin, M. ECHSNER dépose sur le bureau de la Société une note relative à un essai de préparation du cyanhydrate d'éthylvinyle.

MM. RICHARD et BERTRAND ont étudié le platinocyanure double de magnésium et de potassium.

M. BERTRAND s'est occupé de l'étude d'une combinaison de tétrachlorure de titane avec le chlorure de benzoyle, qu'il a découverte.

MM. FRIEDEL et CRAFTS ont réalisé la synthèse de l'acide mel-

lique par l'oxydation de l'hexaméthylbenzine au moyen du permanganate de potasse en solution aqueuse à froid.

M. FRIEDEL a également réalisé la synthèse de l'acide benzino-pentacarbonique en opérant de même avec la pentaméthylbenzine. Cet acide complète la série des acides benzinocarboniques.

MM. FRIEDEL et BALSCHN ont étudié les produits de l'oxydation de la triéthylbenzine et trouvé deux acides, dont l'un est l'acide trimésique et l'autre un acide isophtaloacétique $C^6H^3(CO^2H)^2(CH^3.CO^2H)$; ce dernier provient d'une oxydation incomplète.

MM. CH. GIRARD et PABST utilisent les cristaux de chambres de plomb pour désinfecter les gaz des égouts et des fosses d'aisances.

M. CH. GIRARD fait un rapport sur les falsifications de la bière.

M. DEMARÇAY a étudié le sulfure d'azote et un certain nombre de ses combinaisons avec d'autres corps.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Nouveau mode d'obtention de l'iodure de potassium dérivé des varechs ; par MM. E. ALLARY et J. PELLIEUX.

Dans toutes les raffineries de cendres de varechs, la marche suivie jusqu'à présent, pour l'obtention de l'iodure de potassium, est la suivante :

1° Désulfuration des eaux de lessives des cendres (préalablement amenées à 45° Baumé par concentrations successives). Cette désulfuration est obtenue par l'addition d'un acide fort (HCl, par exemple), suivie d'une ébullition prolongée ; la désulfuration est d'ailleurs accompagnée de la destruction des carbonates alcalins ;

2° Traitement, par un précipitant de l'iode, des eaux-mères désulfurées et complètement refroidies ; la précipitation est ordinairement obtenue par l'emploi d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique mis en œuvre à froid ;

3° L'iode précipité est lavé avec soin par touillage, égoutté et

dissous dans une solution concentrée de potasse caustique, où il se forme de l'iodure et de l'iodate.

Le mélange de ces deux sels amené à siccité, est soumis à une calcination poussée jusqu'à fusion : cette calcination a pour but la transformation de l'iodate en iodure.

A la méthode dont nous venons de donner une esquisse, nous venons de substituer un procédé (breveté), plus rationnel et plus économique ; par ce moyen, l'iodure est obtenu sans extraction préalable de l'iode, extraction peu hygiénique, coûteuse et sujette à de grandes déperditions du métalloïde volatil.

Voici la manière dont nous procédons :

1° Dans un four spécial à air, nous évaporons les eaux-mères à 45° Baumé, résidus de la fabrication des chlorures et sulfate de potassium de varechs ; les sels provenant de l'évaporation sont soumis dans le même four, jusqu'à désulfuration complète, à un grillage ménagé, en présence d'un courant d'air (employé à l'exclusion de tout autre oxydant) ; l'opération se passe sans la moindre déperdition d'iode. Il est nécessaire d'arrêter la calcination aussitôt que l'oxydation complète des composés thioniques est obtenue, ce qu'il est facile de constater par des prises d'échantillons.

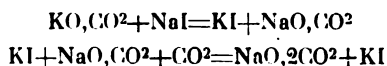
Le salin ainsi obtenu est concassé et soumis à un lessivage méthodique, à l'eau froide, dans un petit appareil de Shancks ; la lessive, très chargée d'iodures, est amenée à *simple dessiccation* dans un four à chauffage supérieur, et fournit ainsi un nouveau salin très blanc, incomparablement plus riche en iodures que le premier : il en contient jusqu'à 50 %. Ce salin, réduit en poudre, est introduit dans un grand digesteur (omnium Dorvault), fonctionnant tantôt comme extracteur, tantôt comme appareil distillatoire : cela à l'aide d'un simple jeu de robinets. Dans ce digesteur il subit un lessivage continu d'alcool chaud (3/6 du commerce), qui lui enlève seulement les iodures ; les iodures enlevés au salin pendant l'opération s'accumulent dans la partie aqueuse de l'alcool restée dans la cucurbite de l'appareil ; quand l'épuisement de la masse en traitement est complet, l'alcool est complètement régénéré par distillation dans le même appareil.

Le produit ainsi obtenu n'est pas de l'iodure commercial, c'est un mélange d'iodures de potassium et de sodium, qui s'y trouvent, en moyenne, dans les proportions suivantes :

Iodure de potassium	34.00
Iodure de sodium	66.00
	100.00

Il est donc indispensable de transformer le tout en iodure de potassium commercial.

Pour arriver à ce but, considérant les solubilités si différentes des sels suivants : carbonate de soude, bicarbonate de soude, carbonate de potasse, nous avons appliqué les lois de statique chimique de Berthollet, en mettant en jeu les réactions suivantes :



équations limites, suffisamment vérifiées pour la pratique industrielle.

Donc, après avoir dosé la quantité d'iodure de sodium, contenue dans le mélange salin obtenu après la distillation de l'alcool, nous ajoutons dans la solution aqueuse saturée de ce salin une quantité équivalente de carbonate de potasse, en solution également saturée; puis le mélange des deux solutions est soumis au barbotage d'un courant, refroidi, d'acide carbonique provenant des fourneaux de la fabrique. Lorsque la bicarbonatation est complète, les cristaux de bicarbonate de soude sont séparés des eaux-mères à l'aide d'un filtre à vide ou d'un filtre-presse: les eaux filtrées ne contiennent désormais qu'une grande quantité d'iodure de potassium, en présence d'une petite quantité de bi-carbonate de soude; ce bicarbonate restant est transformé en chlorure de sodium, par l'emploi d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique, employé sans excès et exempt de chlore. La saturation à l'acide chlorhydrique a surtout pour but de ne laisser dans l'iodure, comme dernières traces d'impuretés, qu'un sel absolument inoffensif, et qui, de plus, ne gêne en rien la cristallisation de l'iodure, et le travail est définitivement réduit au traitement d'un liquide chargé d'iodure de potassium et contenant une quantité, relativement très faible, de chlorure de sodium. La séparation de ces deux sels se fait on ne peut plus facilement, par évaporations et cristallisations successives, comme le travail du chlorure de potassium dans cette même industrie des varechs.

Si l'on veut obtenir de l'iodure pur pour la fourniture des labo-

ratoires, il suffit de faire subir à l'iodure commercial, obtenu par la méthode que nous venons de décrire, un nouveau traitement à l'alcool suivi d'une cristallisation (1).

Enfin, les résidus de toutes les opérations, dont nous venons de donner les détails, sont remis en circulation dans le traitement courant des cendres de varechs; on évite ainsi toutes déperditions.

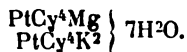
Sur le platino-cyanure double de magnésium et de potassium;
par MM. A. RICHARD et Arm. BERTRAND.

Cette combinaison n'a été obtenue qu'une seule fois, accidentellement dans une préparation de platino-cyanure de magnésium (Wurtz, *Dictionn.*, t. I, p. 1117); nous l'avons obtenue dans les mêmes circonstances.

Il est en cristaux incolores. La forme des cristaux est celle d'un prisme hexagonal, terminé par les faces d'un rhomboèdre. Le prisme est placé sur les angles e de ce rhomboèdre. En adoptant ce dernier comme forme primitive, le prisme est noté nécessairement e^3 . L'angle du rhomboèdre $p/p = 101^\circ 5'$. On en déduit $p./e^2$ (100) (211) $= 136^\circ 50'$, et $a/h = 1.07$ (a diagonale horizontale) (h hauteur). La substance se divise très nettement et facilement suivant les faces du prisme e^3 .

Dans une plaque taillée perpendiculairement à l'axe principal, on observe, au microscope polarisant à lumière convergente, des anneaux colorés circulaires, traversés par une croix noire. Dureté très faible. Les prismes sont très allongés et leurs trois faces perpendiculaires aux plans de symétrie du rhomboèdre sont plus développées que les trois autres.

Ce platino-cyanure a pour formule :



Nous avons pu doser très rigoureusement l'acide platino-cyanhydrique avec une solution titrée d'azotate d'argent. Le platino-cyanure d'argent est insoluble dans l'acide azotique.

(1) Nous devons faire remarquer que notre procédé est plus hygiénique que celui qui consiste à obtenir de l'iodure de cuivre qu'on transforme ensuite.

Sur une combinaison de tétrachlorure de titane et de chlorure de benzoyle ; par M. Armand BERTRAND.

Lorsqu'on mélange du chlorure de titane et du chlorure de benzoyle, on observe une élévation de température et la formation d'une grande quantité de cristaux ; après refroidissement, on décante la partie liquide, on fait fondre les cristaux au bain-marie dans un tube fermé, et on laisse cristalliser.

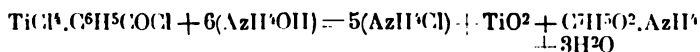
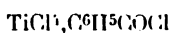
Ce chlorure de titane et de benzoyle est en magnifiques cristaux jaunes, fondant vers 65°. Il cristallise en dégageant de la chaleur, et en faisant entendre un petit bruit particulier. Il pique les yeux comme le chlorure de benzoyle.

L'eau et les alcalis réagissent sur lui comme sur les deux chlorures pris séparément.

Pour en faire l'analyse, j'ai suivi la même méthode que précédemment :

Matière .	1 ^{gr} ,255	
TiO ₂	0 ^{gr} ,307	24,45 %
Cl.....	0 ^{gr} ,672	53,52

Ces résultats analytiques assignent à cette combinaison la formule :



donne :

TiO ₂	24,66 %
Cl.....	53,38

Le tétrachlorure de titane me paraît se combiner avec la plupart des chlorures d'acides. Dans une prochaine communication, je décrirai de nouvelles combinaisons du chlorure titanique avec les chlorures de butyryle et de valéryle.

Le tétrachlorure d'étain donne aussi des composés définis analogues à ceux du titane, que je décrirai d'ici à peu.

Pour ces recherches, il est essentiel d'avoir du tétrachlorure de titane ne contenant pas un excès de chlore ; pour purifier ce chlorure, on indique dans les livres de le distiller sur le mercure : c'est là un mauvais procédé, car le chlorure de titane ainsi distillé renferme du mercure (probablement une combinaison de

tétrachlorure de titane et de chlorure mercurique ?); on décolore facilement le chlorure titanique brut en le distillant deux ou trois fois sur une petite quantité de fer réduit; le produit distillé ne renferme pas de fer, et il ne se forme pas d'hexachlorure d'ititanique, comme dans le cas de l'argent ou du zinc.

Urée, sucre et hypobromite de soude; par M. G. ESBACH.

1° *Le glucose* le plus pur, en solution bouillie ou non bouillie, donne un léger dégagement de gaz quand on le soumet à l'action de l'hypobromite de soude. Dans les mêmes conditions, le sucre de canne ne donne rien.

Ces faits ont été pleinement confirmés par M. Jay. (*Bulletin de la Société chimique*, t. 33, p. 105.)

2° Comme M. Jay, je constate que, dans les solutions aqueuses d'urée, l'excès de gaz obtenu en plus des 34/37 d'azote que dégage normalement l'urée, *varie suivant la quantité de sucre ajoutée.*

Je dirai, de plus, que cet excès de gaz varie encore *suitant la nature* (ou la formule chimique) du sucre, *suitant la quantité d'urée*, la composition et surtout la richesse en soude du réactif. On peut ainsi obtenir jusqu'à 40/37 de gaz avec le glucose, alors que l'urée ne contient que 37/37 d'azote.

3° Outre ces faits, je constate que *de l'urée ajoutée à une véritable urine diabétique* (43 grammes de sucre par litre) ne dégage, comme dans toute autre urine, que les 34/37 de son azote.

Mais si le glucose n'a pas sur l'urée une action dite de présence qui lui ferait dégager 8 % d'azote de plus, il n'en est pas moins vrai qu'il détermine une erreur. Pour ces petites quantités de glucose, l'excès de gaz dégagé en présence de l'urée est *sensiblement proportionnel à la masse de sucre*; mais cette proportionnalité cesse pour des doses plus fortes, fait que M. Jay a signalé, de son côté, pour le sucre de canne.

J'estime que l'erreur causée dans l'analyse des urines diabétiques atteint rarement 1 %, surtout si l'on fait usage d'un réactif qui ne soit pas chargé de soude outre mesure. Je m'en tiens à celui-ci : lessive de soude à 36° 20°, eau 80°, brome 2°.

Conclusions. — 1° On ne doit point ajouter de sucre aux urines avant d'en doser l'urée par l'hypobromite de soude.

2° On ne peut admettre que, dans les urines diabétiques, la

présence du glucose fasse dégager à l'urée la totalité de son azote, c'est-à-dire 8 % de plus que dans les urines ordinaires.

3° L'erreur due à la présence du glucose dans l'urine diabétique, est parfaitement négligeable dans la pratique.

Note sur la préparation du cyanhydrate d'éthylvinyle ;
par M. OECHSNER DE CONINCK.

On a tenté la préparation du cyanure butylique secondaire ou cyanhydrate d'éthylvinyle, $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH.Cy-CH}^3$, dans le but de préparer l'acide et l'aldéhyde valériques correspondants. On a été arrêté, dès le début des opérations, par suite du mauvais rendement. 280 grammes d'iodure butylique secondaire ayant été mis en contact avec 700 grammes du sel double $\text{HgCy}^2 + \text{KCl}$, il s'est formé de l'iodure de mercure à la température ordinaire; pour compléter la réaction, on a chauffé au bain-marie pendant plusieurs jours. Des gaz se sont dégagés et ont été recueillis dans le brome. Au bout d'un certain temps, il s'est formé deux couches, l'une solide, l'autre liquide, dans le ballon renfermant le brome. Le corps solide et visqueux était du bromure de cyanogène; la couche liquide un bromure organique.

Ce composé a été rectifié; on a obtenu ainsi 90 grammes de bromure de méthyl-allyle bouillant de 156° à 159° .

On a ensuite chauffé le résidu solide au bain d'huile jusqu'à 250° . Dans le récipient s'est condensé un liquide foncé, doué d'une forte odeur d'acide prussique, à travers laquelle on pouvait distinguer l'odeur de carbylamine. L'opération étant terminée, il est resté dans le ballon une masse solide. Le contenu du récipient a été soumis à la distillation, mais on n'en a retiré que du butylène et de l'acide prussique, avec une très petite quantité d'un liquide bouillant de 100 à 130° . Ce dernier renfermait une trace de cyanure.

Il résulte de cette expérience que dans les conditions où l'on a opéré, le cyanure secondaire se dédouble en *diméthyl-éthylène symétrique* et en acide prussique :



L'iodhydrate d'éthylvinyle, point de départ de ces opérations, étant un dérivé de l'éthyl-éthylène $\text{CH}^3\text{-CH}^2\text{-CH=CH}^2$, on voit

qu'on a réalisé la transformation isomérique de ce dernier en diméthyl-éthylène symétrique.

On aurait peut-être obtenu un rendement plus satisfaisant en chauffant modérément le mélange, et en distillant avec une solution saturée de cyanure de potassium, le résidu qui retenait sans doute le cyanhydrate en combinaison.

Paris, 4 novembre 1890.

Sur les sels d'or de lutidine : par M. GRESNER DE CONINCK.

Les chloroplatinates des bases pyridiques jouissent de la curieuse propriété de perdre deux molécules d'acide chlorhydrique par l'ébullition prolongée de leurs solutions aqueuses. Les sels ainsi obtenus présentent une composition exprimée par la formule générale :

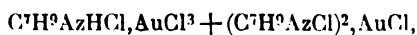


Lorsque l'ébullition n'a pas été de longue durée, il se forme des sels doubles qui constituent de véritables combinaisons du chloroplatinate normal avec le chloroplatinate modifié.

J'ai observé que le chloraurate de lutidine $C^7H^9Az.HCl + AuCl^3$ subit des modifications semblables.

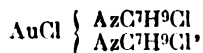
Voici dans quelles conditions elles se produisent :

On mélange deux solutions bouillantes de chlorhydrate de lutidine et de chlorure d'or : un composé rouge se précipite immédiatement. On fait bouillir seulement jusqu'à dissolution complète et bientôt on voit se déposer un sel nouveau. Ce sel cristallise en fines paillettes rouges à reflets dorés, tandis que le chloraurate normal se présente sous forme de belles paillettes d'un jaune éclatant. L'analyse a conduit à la formule :



	Trouvé.		Théorie.
Au.....	40,55	40,65	40,78

En prolongeant l'ébullition, j'ai obtenu quelques décigrammes d'une poudre cristalline d'un rouge foncé. Ce sel ne s'est déposé qu'au bout de plusieurs jours. Sa composition peut être exprimée par la formule :



	Trouvé.	Théorie.
Au	38,15	38,00
Cl	20,8	20,6

Le léger excès de chlore et d'or trouvé indique la présence d'une très faible quantité du sel double mélangé.

Le nouveau sel correspond au chloroplatinate de lutidine modifié



qui a été décrit dans un précédent mémoire (Laboratoire de M. Wurtz, 26 octobre 1880).

Sur les produits d'oxydation de la triéthylbenzine ;
par MM. C. FRIEDEL et M. BALSOHN.

1. La triéthylbenzine avait été préparée par l'action de l'éthylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. Elle bouillait de 214 à 218°.

On l'a oxydée en la faisant bouillir dans un appareil à reflux avec un mélange de dichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu. On a vu peu à peu se produire au sein de l'huile qui nageait sur le mélange chromique un dépôt cristallin. Celui-ci étant devenu assez abondant, mais encore baigné d'une notable portion d'huile, on l'a séparé par filtration, lavé à l'eau, séché entre des doubles de papier, dissous dans l'ammoniaque et l'on a précipité par l'acide chlorhydrique la solution ammoniacale filtrée.

L'acide précipité se présente en aiguilles incolores assez grandes. Il se sublime et cela avant de fondre. Le point de fusion n'a pas pu être déterminé et est en tous cas supérieur à 270°.

L'acide a donné à l'analyse :

Matière employée = 0^{gr},211 ; acide carbonique = 0^{gr},4125 ; eau = 0^{gr},066.

Soit, en centièmes :

		Théorie (C ¹⁰ H ¹⁰ O ⁶).
C	53,31	53,57
H	3,47	3,57

Une partie de l'acide a été transformée en sel d'argent, le dernier cristallise bien en lamelles lorsqu'on le dissout dans l'eau chaude.

Il a donné à l'analyse : matière = 0^{gr}, 167.

Argent = 0^{gr}, 097.

Soit 58,08 %, théorie $(C^{10}H^5O^6Ag^3) = 59,45$.

La quantité d'acide obtenue dans cette opération avait été relativement satisfaisante. Dans deux autres préparations faites en apparence dans les mêmes conditions, on en a obtenu encore, mais en très petite quantité. Nous n'en avons pas eu assez pour l'étudier d'une manière complète, ce qui aurait été intéressant, car d'après les analyses rapportées plus haut, il paraît dériver de la triéthylbenzine par la transformation de 2 groupes éthyle en CO^2H , comme cela arrive habituellement pour les carbures aromatiques à chaînes latérales, tandis que le troisième groupe éthyle serait oxydé en se transformant en groupe acétique. C'est là un fait curieux et rare jusqu'ici.

2. Nous avons fait un autre essai d'oxydation de la triéthylbenzine en poussant l'opération beaucoup plus loin et jusqu'à la disparition complète de l'hydrocarbure.

Pour cela, nous avons fait bouillir dans un appareil à reflux, 5 grammes de triéthylbenzine avec 54 grammes de dichromate de potassium, et 82 grammes d'acide sulfurique additionnés de trois fois leur volume d'eau. L'oxydation a duré 72 heures. Il s'est séparé une poudre et des croûtes cristallines blanches à la surface du mélange chromique, et au sein de celui-ci. L'acide a été séparé par filtration, lavé à l'eau, dissous dans l'ammoniaque et précipité par l'acide chlorhydrique. Il se sépare en fines aiguilles qui remplissent la liqueur mère.

On a obtenu encore une petite quantité d'acide en agitant plusieurs fois la liqueur chromique avec de l'éther, en décantant et distillant celui-ci.

Séché, il se sublime en fines aiguilles vers 260°, dans le tube capillaire. Lorsqu'on le chauffe très vite, il fond.

L'acide a donné à l'analyse : matière = 0^{gr}, 165 ; acide carbonique = 0^{gr}, 309 ; eau = 0^{gr}, 049.

Soit en centièmes :

Théorie $C^8H^8O^6$.		
C.....	51,08	51,43
H.....	3,29	2,85

Le sel de baryum a été préparé en précipitant l'acide dissous dans l'ammoniaque par le chlorure de baryum.

Le précipité forme de fines aiguilles très soyeuses extrêmement peu solubles.

Séché à 140°, il a donné à l'analyse : matière = 0^{sr}, 213.

Sulfate de baryum = 0^{sr}, 172, soit en centièmes :

$$\text{Ba} = 47,51. \quad \text{Théorie } (\text{C}^9\text{H}^3\text{O}^6)\text{Ba}^{3/2} + \text{H}^2\text{O} = 47,73.$$

Le sel d'argent s'obtient en neutralisant l'acide exactement par l'ammoniaque et précipitant la solution par l'azotate d'argent. Lorsque la liqueur est chaude et un peu étendue, le précipité ne se fait pas immédiatement, mais seulement par le refroidissement. Le sel se sépare en flocons formés de fines aiguilles contournées, tandis que le sel d'argent de l'acide précédemment obtenu est en larges lamelles cristallines.

D'après les caractères que nous venons d'indiquer, l'acide obtenu est l'acide trimésique. On sait que M. Fittig, en oxydant le mésitylène ou triméthylbenzine symétrique par le mélange chromique, n'a obtenu que de l'acide acétique ; par contre l'acide azotique étendu lui a fourni l'acide mésitylénique $\text{C}^9\text{H}^6\text{O}^2$, qui traité lui-même par le dichromate de potassium et l'acide sulfurique étendu s'est transformé en acide trimésique.

Ce dernier se sublime et fond partiellement au-dessus de 300° ; le sel de baryum, chauffé à 150°, retient encore une molécule d'eau et a pour formule $(\text{C}^9\text{H}^3\text{O}^6)^2\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$ (1). Malgré ces légères différences, nous ne pensons pas qu'il puisse y avoir doute sur la nature de l'acide ; les autres acides tricarboniques de la benzine, l'acide trimellique et l'acide hémimellique présentent des caractères tout autres. Le premier est assez soluble dans l'eau et fond à 216° ; il ne se sublime pas, mais distille en gouttes. Le deuxième fond en se décomposant à 185° et donne de l'anhydride phtalique et de l'acide benzoïque.

Nous pensons pouvoir conclure de ces faits que l'acide obtenu par l'oxydation prolongée de notre triéthylbenzine est l'acide mésitylénique ; que cette triéthylbenzine est, au moins en grande partie, le carbure symétrique analogue au mésitylène et que l'acide

(1) Fittig, *Annalen der Chemie u. Pharmacie*, t. 111, p. 153.

(2) Baeyer, *Annalen*, Sup., t. 7, p. 1.

obtenu par une oxydation ménagée est un acide isophtalo-acétique $C^6H^3(CO^2H)_{(1,3)}(CH^3-CO^2H)_{(5)}$.

MM. Ador et Rilliet, en examinant les triméthylbenzines obtenues par l'action du chlorure de méthyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium ont trouvé que celles-ci étaient formées de mésitylène et de pseudocumène, ce dernier en quantité dominante (1). Rien ne prouve d'ailleurs que dans la triéthylbenzine obtenue par nous il n'y ait pas eu une portion correspondant au pseudocumène. Celle-ci aurait pu se trouver oxydée sans donner un acide aromatique.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la constitution de l'acide sélénieux : par MM. A. MICHAELIS et B. LANDMANN (2).

Si l'on envisage la réaction de Strecker (formation des acides sulfonés par les sulfites et les iodures alcooliques), l'acide sulfureux doit être envisagé comme $H.SO^2OH$. Il était intéressant de voir si l'acide sélénieux offre la même constitution.

Le sélénite de potassium est sans action, à une température modérée, sur l'iode d'éthyle. A une température plus élevée, il agit comme oxydant : il se sépare du sélénium et il se forme de l'alcool et de l'iode de potassium. Avec le chlorure de benzyle, on observe une réaction analogue.

Le chlorure de thionyle et l'éthylate de sodium donnent naissance à l'éther $SO \begin{smallmatrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{smallmatrix}$, tandis que l'on obtient un isomère de celui-ci $C^2H^5.SO^2OC^2H^5$ par l'action du sulfite d'argent sur l'iode d'éthyle. En appliquant ces deux réactions aux composés

(1) *Bull. de la Soc. chim.* (2), t. 34, p. 247.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 656.

sélénies, on obtient un seul et même éther décomposable par l'eau en donnant SeO^2 , par conséquent $\text{SeO} \begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$; il s'ensuit que l'acide sélénieux se comporte comme un acide dihydroxylé $\text{SeO}(\text{OH})^2$.

Les auteurs ont aussi préparé le chlorure $\text{SeO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$, qu'ils décriront ultérieurement.

ED. W.

Recherches sur les chlorures métalliques volatils ;
par M. V. MEYER et H. ZÜBLIN (1).

Le poids moléculaire des chlorures ferrique, stanneux et aluminique est d'après les densités de vapeur Fe^3Cl^6 (à 450 et vers 619°), Sn^2Cl^4 (à 697°), Al^3Cl^6 (à 447°). Malgré cela, quelques chimistes, notamment M. Fittig, sont portés à penser que ce poids moléculaire doit être dédoublé et qu'en prenant les densités de vapeur à une température plus élevée on arriverait aux formules FeCl^3 , SnCl^2 , AlCl^3 . Mais déjà à 700°, tous ces chlorures dégagent du chlore, même lorsqu'on opère dans une atmosphère d'azote; il en est de même du chlorure de zinc au rouge-jaune et du chlorure stanneux au rouge-vif. Ce dégagement de chlore se produit aussi bien dans des vases de platine que dans des vases de porcelaine ou de verre.

Les auteurs ont pu néanmoins déterminer la densité de vapeur du chlorure stanneux à une température supérieure à celle précédemment atteinte et inférieure à celle qui détermine sa décomposition. A 800°, cette densité a été trouvée égale à 7,22 qui se rapproche beaucoup plus de SnCl^2 (6,53) que de Sn^2Cl^4 (13,06); il est à remarquer que les parois du vase (verre de Bohême), sont un peu attaqués à cette température. Au rouge-jaune, température à laquelle il y a un commencement de décomposition, on a trouvé 5,43.

Deux expériences effectuées dans des vases de porcelaine ont donné : à 880°, la densité 6,67; à 970°, 6,23, il n'y avait pas eu de chlore mis en liberté.

Il est donc établi par là qu'à une température élevée la molécule du chlorure stanneux est représentée par SnCl^2 et à une

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 811.

température inférieure de 200° environ, par Sn^2Cl^4 (densité observée antérieurement, 12,85-13,08).

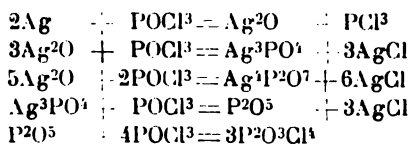
ED. W.

Action de quelques métaux et métalloïdes sur l'oxychlorure de phosphore : sur l'existence de l'oxyde de phosphore de Le-verrier : par MM. B. REINITZER et H. GOLDSCHMIDT (1).

L'action des métaux sur l'oxychlorure de phosphore peut porter quelque lumière sur sa constitution. Si celle-ci est représentée par $\text{Cl}^2=\text{P}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Cl}$, on doit pouvoir plus facilement lui enlever un atome de chlore que si sa constitution est $\text{Cl}^3\text{P}^{\text{V}}=\text{O}$.

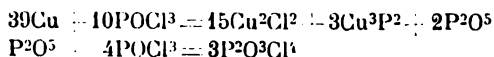
Le *potassium* et le *sodium* sont sans action sur POCl^3 , à 100°; à 180° il y a une réaction tellement énergique que les tubes sont brisés et que le produit de la réaction ne peut être examiné.

L'*argent* moléculaire agit à 250° sur POCl^3 . La partie liquide du produit de la réaction fournit à la distillation du *trichlorure de phosphore*, et un résidu qui, après avoir été maintenu à 150°, offre l'aspect d'un liquide épais. Traité par la soude, ce liquide fournit du métaphosphate PO^3Na (provenant évidemment de P^2O^5), de l'orthophosphate et du chlorure de sodium, ces deux derniers dans le rapport moléculaire de 1 à 2, ce qui indique qu'il s'était produit du chlorure pyrophosphorique $\text{P}^2\text{O}^3\text{Cl}^4$. La partie solide renfermait du *chlorure*, du *phosphate* et du *pyrophosphate* d'argent. La formation de tous ces produits s'explique par les équations :



Ces réactions ont été confirmées par l'étude des produits de l'action de Ag^2O sur POCl^3 (qui a donné en outre de l'argent réduit, dont la production est inexplicable).

Le *cuivre* divisé agit, entre 150 et 200°, d'après les équations :



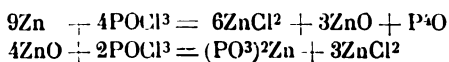
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 845.

Le *mercure* à 290° a donné $\text{PCl}_3, \text{P}^2\text{O}^3\text{Cl}^4, \text{P}^2\text{O}^5, \text{Hg}^2\text{Cl}^2$, ainsi que HgCl^2 et du phosphate de mercure.

Le *plomb* n'a pas exercé d'action à 250°. Le *fer* réagit déjà à 100°; les produits formés sont : $\text{PCl}_3, \text{P}^2\text{O}^5, \text{FeCl}^2, \text{Fe}^3(\text{P}^4\text{O}^4)^2$.

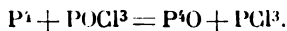
Le *zinc* pur agit déjà à froid sur POCl_3 ; il se produit un corps rouge amorphe, accompagné de ZnCl^2 et de métaphosphate de zinc. Le corps amorphe, lavé et séché est une poudre d'un rouge orange présentant tous les caractères et la composition de l'oxyde de phosphore de Leverrier P^4O , que les auteurs ont préparé suivant les indications de ce savant (oxydation à l'air de la solution de phosphore dans PCl_3); ainsi obtenu, l'oxyde présente la composition que lui assigne Leverrier. Ce corps résulte de la fixation de 1 atome d'oxygène sur 1 molécule de phosphore P^4 .

Quant à l'action du zinc sur POCl_3 , elle se représente par les équations :

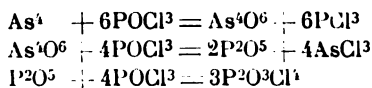


Le *magnésium* et l'*aluminium* donnent à 100° : PCl_3 , les chlorures et phosphates correspondants et de l'oxyde de phosphore.

Action du phosphore.—Il n'agit guère que vers 250°. Il se forme PCl_3 , accompagné de $\text{P}^2\text{O}^3\text{Cl}^4$ et de P^2O^5 comme produits secondaires, et un corps rouge présentant, après lavage par CS^2 , la composition P^4O , mais non toutes les propriétés de cet oxyde; ainsi il n'est pas attaqué par l'eau et par les alcalis à froid et ne réduit pas les sels des métaux précieux. Il paraît donc exister deux isomères P^4O . La formation de l'oxyde dans le cas actuel, est facile à interpréter par l'équation :



Action de l'arsenic.—L'*arsenic* se dissout entièrement à 250° dans POCl_3 , en produisant les réactions suivantes :



La deuxième équation a été vérifiée directement, à 250°, mais la réaction a donné en outre à 200° de l'arsenic réduit.

Le *soufre* est sans action à 250° sur POCl_3 .

Ainsi, dans un grand nombre de cas, les métaux enlèvent l'oxy-

gène à POCl_3 ; dans quelques cas plus rares, les 3 atomes de chlore sont enlevés et il se produit l'oxyde P^4O ; les autres produits résultent de réactions secondaires. Dans tous les cas aucune des réactions observées ne s'accorde avec la constitution $\text{Cl}^2\text{P}-\text{O}-\text{Cl}$.

ED. W.

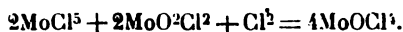
Sur les acichlorures de molybdène; par M. W. PÜTTBACH II.

Les recherches de MM. Liechti et Kempe, sur les chlorures de molybdène, font naître quelques doutes sur l'exactitude complète des résultats obtenus par M. Blomstrand, dans son étude sur les acichlorures de molybdène.

Voici ceux qui ont été décrits par ce savant ($\text{Mo} = 90$; $\text{O} = 16$):

Acichlorure vert	$\text{Mo}^9\text{O}^8\text{Cl}^{32}$ (ou peut être MoOCl^3)
— brun	$\text{Mo}^4\text{O}^5\text{Cl}^{10}$
— violet	$\text{Mo}^2\text{O}^3\text{Cl}^6$
— jaune clair	MoO^2Cl^2

L'auteur prépare le premier de ces composés, qui a pour formule MoOCl^4 et non $\text{Mo}^9\text{O}^8\text{Cl}^{32}$, en faisant passer un courant de chlore sec à travers un tube contenant d'abord du molybdène métallique, puis, plus loin une quantité correspondante d'oxyde MoO^2 . Le molybdène est converti en MoCl^3 , et l'oxyde en MoO^2Cl^2 ; le premier, étant volatilisé, réagit sur le second en présence d'un excès de chlore.



Oxychlorure brun. C'est un sublimé facile à volatiliser, qui se forme comme produit secondaire dans l'opération précédente. Il renferme $\text{Mo}^2\text{O}^3\text{Cl}^4$ et peut être obtenu par la réaction de MoOCl^4 sur MoO^2Cl^2 , dans un courant de gaz carbonique, avec élimination de Cl^2 .

Oxychlorure violet. Il a la composition que lui a assignée M. Blomstrand. Il se présente en cristaux prismatiques fixes, assez stables à l'air sec, déliquescents à l'air humide et solubles dans l'eau et dans les acides, en donnant une solution incolore. Il se produit lorsqu'on chauffe l'oxychlorure vert MoOCl^4 dans un

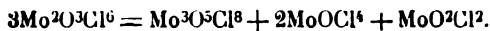
courant de gaz carbonique. Comme la molécule $\text{Mo}^2\text{O}^3\text{Cl}^6$ renferme plus d'oxygène que MoOCl^4 pour la même quantité de molybdène, il faut que ce dernier éprouve en même temps une autre décomposition, en $\text{MoCl}^4 + \text{O}$; en effet, il se produit un sublimé brun qui renferme sans doute le tétrachlorure. La décomposition de l'oxychlorure vert peut être exprimée par l'équation :



Lorsqu'on chauffe l'oxychlorure violet $\text{Mo}^2\text{O}^3\text{Cl}^6$ au contact de l'air, il perd Cl^2 et absorbe de l'oxygène, de manière à être converti en MoO^2Cl^2 .

Action de l'hydrogène sur MoOCl^4 . Cette action, effectuée à une chaleur modérée, donne naissance à un nouvel oxychlorure, d'un rouge brun, renfermant $\text{Mo}^3\text{O}^3\text{Cl}^7$ et cristallisé en aiguilles. Il est volatil sans fondre, peu soluble dans HCl , soluble dans AzO^3H et dans les alcalis en donnant des solutions incolores. Comme produits secondaires de réduction, on observe la formation de MoO^2Cl^2 , de MoCl^2 et de molybdène métallique.

Oxychlorure rouge $\text{Mo}^3\text{O}^5\text{Cl}^8$. Lorsqu'on chauffe l'oxychlorure violet, dans un courant de CO^2 , à une température un peu plus élevée que celle à laquelle il s'est produit, on observe de nouveau la formation de l'oxychlorure vert, accompagné de l'oxychlorure MoO^2Cl^2 , en même temps que la masse principale devient rouge clair, tout en conservant sa forme. Le composé ainsi produit renferme $\text{Mo}^3\text{O}^5\text{Cl}^8$; il est très stable à l'air, inattaquable par SO^4H^2 froid, soluble dans AzO^3H . Sa formation a lieu d'après l'équation :



ED. W.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de l'iodure d'éthyle sur la triacétonamine ;
par **M. W. HEINTZ** (1).

L'iodure d'éthyle réagit facilement vers 100° sur la triacétonamine. Les produits de la réaction sont très nombreux, mais exempts de dérivés éthylés de la triacétonamine. Ces produits sont : les iodures d'ammonium et des différentes bases éthylées jusqu'au tétréthylammonium, ainsi que l'iodhydrate de déhydro-triacétonamine et des bases amorphes qui n'ont pu être séparées.

En même temps, on observe la formation d'acétone et de ses produits de condensation.

ED. W.

Sur l'existence de l'acétonine ; par **M. W. HEINTZ** (2).

L'auteur a émis à plusieurs reprises des doutes sur l'existence de la base que Staedeler a décrite sous le nom d'*acétonine*, avec la formule $C^9H^{18}Az^2$, et résultant de l'action de AzH^3 sur l'acétone. En répétant les expériences de Staedeler, l'auteur est arrivé à cette conclusion que l'oxalate d'acétonine de cet auteur est un mélange d'oxalates, acides et neutres, de triacétonamine et de diacétonamine. De même, le produit obtenu par M. Mulder en faisant agir l'ammoniaque sur l'acétone, en présence du sulfure de carbone, à la température ordinaire, est un mélange semblable au précédent et renfermant en outre des produits sulfurés.

En résumé, les faits actuels ne sont pas suffisants pour justifier l'existence de l'acétonine.

ED. W.

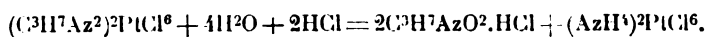
Sur les nitriles produits par l'action de l'acide cyanhydrique
sur l'aldéhydammoniaque ; par **M. S.-C. PASSAVANT** (3).

Le mélange de $CAzH$ et d'aldéhydammoniaque tel que le recommande Strecker pour la préparation de l'hydrocyanaldine,

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. **201**, p. 90.(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. **201**, p. 102 à 123.(3) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. **200**, p. 120 à 139.

a été additionné de HCl ou de SO^4H^2 étendu et abandonné à lui-même, dans des vases fermés, soit à la lumière, soit dans l'obscurité. En employant molécules égales de CyH , en solution à 30 %, et d'aldéhydammoniaque, il y a élévation de température et il se sépare une couche huileuse, qui est de l'*amidopropionitrile* $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{AzH}^2).\text{CAz}$ et qui se dissout dans un excès d'acide. Le mélange total convenablement agité, a été exposé à la lumière; après quelques jours, il se forme dans la partie aqueuse de longues aiguilles d'*imidopropionitrile* $(\text{CH}^3.\text{CH}.\text{CAz})^2\text{AzH}$. Si l'on continue à abandonner le mélange à lui-même, pendant quelques semaines, en agitant de temps à autre, il se dépose, outre les aiguilles d'*imidopropionitrile*, des cristaux très courts d'*hydrocyanaldine* $(\text{CH}^3.\text{CH}.\text{CAz})^3\text{Az}$. Enfin, en prolongeant la réaction, il se dépose un quatrième corps, en petits cristaux, ayant la composition de l'*hydrocyanaldine* et que l'auteur nomme *parahydrocyanaldine*.

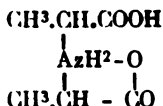
α-Amidopropionitrile. — Son analyse n'a pu être faite, car la dessiccation le transforme partiellement en imidopropionitrile, par perte de AzH^3 . Par contre, on a pu analyser son *chloroplatinate* $(\text{C}^3\text{H}^7\text{Az}^2)^2\text{PtCl}^6$. Pour obtenir celui-ci, on dissout la base huileuse dans l'éther, on sèche la solution sur du chlorure de calcium, on la sature de gaz HCl sec; on redissout immédiatement le précipité cristallin dans un peu d'eau et on additionne la solution de PtCl^4 ; le chloroplatinate cristallise en petites aiguilles jaunes par l'évaporation de la solution sur l'acide sulfurique. Ce sel est dédoublé en alanine et ammoniaque par HCl bouillant :



α-Imidopropionitrile. — Il cristallise en longues aiguilles clinorhombiques, fusibles à 68°, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il est évidemment identique avec l'*imidopropionitrile* décrit par M. Urech et se forme aux dépens de 2 molécules d'*amidopropionitrile*, par perte de 1 molécule de AzH^3 . Il donne un chlorhydrate cristallin, insoluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool et décomposable par l'eau, qui se dépose en petits cristaux lorsqu'on dirige un courant de gaz HCl dans sa solution étherée.

Acide α - imidopropionique ou diéthylidène - lactamidique $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{AzO}^4$. — Il se forme lorsqu'on saponifie l'*imidopropionitrile* par HCl étendu, ou plutôt par la baryte. Séché à 100° cet acide est

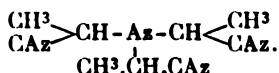
une poudre amorphe, très hygroscopique, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Les sels de baryum et de calcium sont amorphes et solubles dans l'eau. L'auteur représente la constitution de cet acide par la formule :



Nitroso- α -imidopropionitrile $\text{C}^6\text{H}^8\text{Az}^4\text{O}$. — Huile jaunâtre, insoluble dans l'eau, qui se précipite lorsqu'on ajoute de l'azotate de potassium à la solution d'imidopropionitrile additionnée d'acide azotique. La chaleur le décompose avec production de vapeurs rouges.

Hydrocyanaldine $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{Az}^4$. — Elle se présente en cristaux courts, très peu solubles dans l'eau et dans l'éther, un peu plus solubles dans l'alcool froid ; elle est donc facile à séparer de l'imidopropionitrile. Elle fond à 115° et possède du reste tous les caractères que lui a assignés Strecker.

Elle dérive de 3 molécules d'amidopropionitrile, par perte de 2AzH^3 et peut se représenter par la formule :



Parahydrocyanaldine $n(\text{C}^9\text{H}^{12}\text{Az}^4)$. — Sa formation, qui exige 6 mois dans les conditions indiquées plus haut, a aussi lieu lorsqu'on chauffe un mélange d'amido- et d'imidopropionitrile avec HCl. Elle se distingue surtout de l'hydrocyanaldine par son point de fusion élevé, situé à $230-232^\circ$ et par sa plus faible solubilité dans l'alcool ; elle est très peu soluble aussi dans l'eau, insoluble dans l'éther, mais très soluble dans l'acétone. Elle donne beaucoup plus difficilement du cyanure d'argent que les composés précédents lorsqu'on la chauffe avec AzO^3Ag . La potasse agit sur elle comme sur l'hydrocyanaldine.

Lorsqu'on fait agir l'acide cyanhydrique sur l'aldéhydammoniaque en l'absence de HCl, on n'obtient qu'un mélange d'imidopropionitrile et d'amidopropionitrile, ainsi que des produits visqueux bruns. L'auteur n'a pas pu obtenir la base de Strecker $\text{C}^9\text{H}^{15}\text{Az}^5$ qui doit se produire dans ces circonstances ; il met en doute l'existence de cette base.

ED. W.

Sur la décomposition des dérivés de substitution des acides gras inférieurs par l'eau ; par M. G.-C. THOMSON (1).

Les acides substitués obtenus par fixation d'un hydracide sur un acide non saturé sont très facilement décomposés par l'eau à 100° ; mais on n'a que peu de données sur l'action de l'eau sur les produits de substitution directe. C'est ce qui a engagé l'auteur à étudier cette action sur les dérivés de substitution des acides acétique, propionique et butyrique.

Acide chloracétique.—L'ébullition de cet acide avec 10 fois son poids d'eau le décompose en produisant HCl et de l'*acide glycolique* ; après 30 heures d'ébullition, la moitié de l'acide est ainsi décomposée ; après huit jours, la décomposition est complète. L'acide glycolique ainsi obtenu est très pur ; sa solution, évaporée à consistance sirupeuse se prend en un magma de petits cristaux blancs, fusibles à 76-77°. L'auteur a obtenu une fois des cristaux volumineux, limpides, formés de tables clinorhombiques, qui ont été mesurés par M. Groth.

L'*acide α -bromopropionique* donne de même l'acide lactique ordinaire (éthylidénolactique).

L'*acide β -iodopropionique* se dédouble en partie (10 % environ) en IH et acide acrylique ; le reste est converti en acide hydrocristique.

L'*acide α -bromobutyrique* fournit l'acide α -oxybutyrique, ainsi que de l'acide crotonique ; mais ce dernier paraît être accompagné d'un autre acide, qui empêche sa cristallisation.

L'*acide bromisobutyrique* enfin donne l'acide oxyisobutyrique avec une petite quantité d'acide méthacrylique. ED. W.

Préparation de la triacétine glycérique ; par M. Herm. SCHMIDT (2).

La triacétine est obtenue par M. Berthelot en chauffant la diacétine à 250°, avec 15 à 20 fois son volume d'acide acétique cristallisable. D'après l'auteur, elle se produit déjà après 40 heures d'ébullition de la glycérine déshydratée avec le double de son poids d'acide acétique cristallisable.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 200, p. 75.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 200, p. 99.

A la distillation du produit, le thermomètre s'élève rapidement à 250° et la presque totalité distille entre 257 et 260°. Purifiée par dissolution dans l'eau et extraction par l'éther, la triacétine bout à 267-268°. Elle exige 5,6 fois son poids d'eau à 27° pour se dissoudre.

ED. W.

Sur la synthèse de l'acide nonylique normal et sur un isomère de l'acide palmitique ; par M. Fr. JOURDAN (1).

L'auteur a réalisé la synthèse de l'acide nonylique normal, en faisant réagir l'iodure d'heptyle normal sur l'éther sodacétique. Il décrit en détail la préparation de l'iodure d'heptyle, qu'il obtient en saturant d'acide iodhydrique l'alcool heptylique normal, puis chauffant à 100°; l'alcool heptylique lui-même résulte de l'action de l'amalgame de sodium sur l'ornanthol en solution acétique.

Heptylacéto-acétate d'éthyle $\text{CH}_3\text{CO.CH} < \begin{smallmatrix} \text{C}^7\text{H}^{15} \\ \text{CO.OC}^2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$. — A une solution alcoolique d'éthylate de sodium (à 8 %) on ajoute une quantité d'acéto-acétate d'éthyle et d'iodure d'heptyle correspondant au sodium, puis on chauffe à 100° jusqu'à disparition de la réaction alcaline. On distille alors la solution alcoolique, séparée de l'iodure de sodium, on ajoute de l'eau au résidu et on rectifie l'huile qui se sépare. L'éther cherché distille à 273° (non corr.) ; il ne se concrète pas dans un mélange réfrigérant. Densité à 17°,7 = 0,9324.

Lorsqu'on fait bouillir cet éther au réfrigérant ascendant avec de la potasse alcoolique en excès, on le dédouble en CO^2 et *méthyl-octylacétone* $\text{CH}_3\text{CO} - \text{CH}^2 - \text{C}^7\text{H}^{15}$. Cette acétone, qui reste après la distillation de l'alcool, est, après purification, un liquide limpide, insoluble dans l'eau, doué d'une odeur de fraises. Elle distille à 214-215° et se concrète en une masse cristalline dans un mélange réfrigérant. Densité à 17°,7 = 0,8294. Elle se combine au bisulfite de sodium.

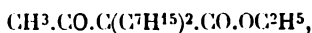
Action de KHO sur l'heptylacéto-acétate d'éthyle. — Cet éther, versé peu à peu sur le double de son poids de potasse en poudre, arrosée d'un peu d'eau et chauffée à 100°, donne une masse saline qui, maintenue longtemps à 100°, perd de l'alcool, mis en liberté par la réaction. On enlève par l'éther absolu une petite quantité

(1) *Lichig's Annalen der Chemie*, t. 200, p. 100 à 119.

de l'acétone ci-dessus, produite en même temps. La solution aqueuse du résidu, décomposée par un léger excès d'acide sulfurique, fournit une huile épaisse qui surnage et qui constitue l'*acide heptylacétique* (la solution aqueuse renferme l'acide acétique produit).

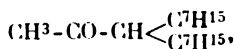
Purifié, l'acide heptylacétique $C^7H^{14}O^2$ bout à $252-253^\circ$ (non corrigé). Densité à $17^\circ = 0,9068$. Il se concrète par le refroidissement et fond de nouveau vers 11° à 12° . Ces propriétés et celles des sels de baryum, de cuivre et de zinc montrent que cet acide nonylique est identique avec celui de MM. Franchimont et Zinke, résultant de la saponification du cyanure d'octyle normal.

Éther diheptylacétoacétique. — La préparation de cet éther par l'action de l'iodure d'heptyle sur le sodium-heptylacéto-acétate d'éthyle ne se fait que lentement et exige l'absence de toute humidité; l'alcool employé comme dissolvant doit être rigoureusement absolu. La rectification du produit brut, débarrassé de l'alcool, fournit à $210-225^\circ$ de la *méthylactylacétone*. De 300 à 320° , il passe un liquide qui constitue le *diheptylacétate d'éthyle* $CH(C^7H^{15})^2COOC^2H^5$. Cet éther bout exactement à $308,5-311^\circ$. Enfin, le diheptylacéto-acétate d'éthyle



distille de 329 à 340° . Pur, il bout à $331-333^\circ$ (non corr.). Il ne se solidifie pas à -48° . Densité à $17^\circ = 0,8907$.

La potasse étendue et bouillante dédouble cet éther en acide carbonique et *méthyldiheptyle-carbinacétone*



liquide distillant de 300 à 304° et doué d'une agréable odeur de menthe; densité $= 0,826$ à 17° ; il ne se combine que difficilement à SO^3NaH .

L'action de la potasse concentrée sur le diheptylacéto-acétate d'éthyle donne naissance d'une manière très nette à l'*acide diheptylacétique* $C^{16}H^{32}O^2$, soit $(C^7H^{15})^2CH.COOH$. Cet acide est à peu près insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. Il se présente sous la forme d'une masse ressemblant à la paraffine, fusible à $26-27^\circ$; il distille à $240-250^\circ$ sous une pression de 80^{mm} . C'est un isomère de l'*acide palmitique*. Sessels sont peu caractéristiques, sauf le sel de cuivre. Ses sels alcalins sont des

savons solubles dans l'eau. Le *sel de baryum* ($C^{16}H^{31}O^2$) ^2Ba est un précipité blanc, qui cristallise dans l'alcool en fines aiguilles feutrées. Le *sel de cuivre* est un précipité amorphe, qui se dépose en petits cristaux grenus lorsqu'on ajoute un peu d'eau à sa solution alcoolique ; il fond à 227°.

ED. W.

Sur quelques dérivés de l'acide myristique ; par M. F. MASINO (1).

L'auteur a trouvé pour le point de fusion de la myristine, du beurre de muscade, 55°, ce quicadre avec les points de fusion des glycérides tertiaires (Playfair avait indiqué 31°). Quant à l'acide myristique, il fond à 53-54° comme l'avait déjà trouvé Heintz (Playfair : 49°).

Myristamide $C^{14}H^{27}O.AzH^3$. — Ecaillés incolores et brillantes, fusibles à 102°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme. Se produit lorsqu'on chauffe à 100° la myristine avec de l'alcool ammoniacal.

Myristanilide $C^{14}H^{27}O.AzHC^8H^5$. — Se produit par l'ébullition de l'acide myristique avec l'aniline. Elle cristallise dans l'alcool en longues aiguilles soyeuses très solubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme et fusibles à 84°.

Acide myristolique. — Le brome est presque sans action sur l'acide myristique, même à 120°. Le chlore est absorbé avec dégagement de HCl par l'acide myristique, à 100°, à la lumière. L'acide monochloré n'a pu être isolé à l'état de pureté. L'acide impur a été éthérifié et l'éther a été chauffé à 160° avec de la potasse alcoolique. L'acide résultant de cette saponification a été mis en liberté par HCl, transformé de nouveau en sel de sodium, puis par précipitations fractionnées, en sel de baryum. La première portion est du myristate de baryum, les autres renferment de l'acide myristique et un acide huileux qui a été purifié par le même procédé et qui se concrète à 12°. C'est sans doute l'acide myristolique $C^{14}H^{21}O^2$; en effet sa solution éthérée absorbe 2 moléc. Br^2 , mais l'acide tétrabromomyristique ainsi produit n'a pas été obtenu pur. La solution éthérée de cet acide perd 2HBr par l'évaporation pour donner l'acide $C^{14}H^{22}Br^2O^2$ qui régénère l'acide fusible à 12° lorsqu'on le traite par l'hydrogène naissant.

ED. W.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 202, p. 172.

Sur l'acide éthylcrotonique ; par M. Allen B. HOWE (1).

L'acide éthylcrotonique a été préparé à l'aide de l'éther diéthoxalique, suivant la méthode de MM. Frankland et Duppa ou de MM. Geuther et Wackenroder. Il fond un peu au-delà de 41° et distille à 209°. Il n'est pas modifié par l'amalgame de sodium. Il ne s'unit que difficilement à HBr qu'il faut employer en grand excès et en solution saturée à 0°.

L'acide obtenu par cette addition, $C^6H^{11}BrO^2$, cristallise difficilement, car il fond à 25° et même plus bas en présence de l'eau. L'amalgame de sodium le transforme dans l'acide saturé $C^6H^{12}O^2$ qui, purifié par distillation avec la vapeur d'eau, transformé en sel de calcium et remis en liberté par HCl, constitue une huile qui distille à 194-195° et ne se concrète pas à - 15°. Cet acide possède une odeur faible, qui n'est pas désagréable; il est plus léger que l'eau et un peu soluble.

Le sel de calcium $(C^6H^{11}O^2)_2Ca + H^2O$ forme des lamelles brillantes, moins solubles dans l'eau bouillante que dans l'eau froide (100 p. d'eau à 26°,5 dissolvent 16 p. de sel).

Le sel de baryum $(C^6H^{11}O^2)_2Ba + 2H^2O$ est en cristaux transparents solubles. L'éther $C^6H^{11}(C^2H^5)O^2$ est un liquide mobile, bouillant à 151°,5. Les auteurs nomment cet acide : *acide hydro-éthyl-crotonique*.

D'après la formule généralement admise pour l'acide éthylcrotonique $CH^3.CH = C \begin{smallmatrix} CH^3.CH^3 \\ CO.OH \end{smallmatrix}$, l'acide saturé qui en dérive

devrait être l'*acide diéthylacétique* $CH^3.CH^3.CH \begin{smallmatrix} CH^3.CH^3 \\ CO.OH \end{smallmatrix}$. L'identité de l'acide obtenu avec l'acide diéthylacétique paraît probable, mais n'est pas démontrée par les faits observés.

L'acide bromé d'addition, que les auteurs nomment *acide brom-hydro-éthylcrotonique* est décomposé déjà à 0° par le carbonate de sodium en excès. La réaction principale donne naissance à de l'amylène et à de l'acide carbonique :



(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 200, p. 21 à 42.

l'amyène produit distille à 37-38° et donne un dibromure qui bout à 178-180° : il se rapproche le plus de l'amyène



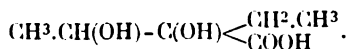
ou éthylpropylène résultant de l'action de la potasse alcoolique sur le diéthylcarbinol (Wagner et Saytzeff).

Comme produits secondaires, il se forme de l'acide éthylcrotonique, qui est régénéré et l'oxy-acide correspondant.

L'eau à 100° agit comme CO^3Na^2 à 0°, avec cette différence, que la réaction principale a pour effet de dédoubler l'acide hydroéthylcrotonique en acide éthylcrotonique et HBr. Il se produit en outre un acide oxycaproïque dont la nature n'a pu être établie.

Acide dibrométhylcrotonique $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^2\text{Br}^2$. — Il se produit, sans dégagement de HBr, par l'action de 1 moléc. de brome sur 1 moléc. d'acide éthylcrotonique; le sulfure de carbone l'abandonne en cristaux limpides, qui fondent à 80°,5. Soumis à l'action du carbonate de sodium en solution aqueuse, il fournit un amyène bromé distillant vers 110°, mais souillé sans doute par un produit oxygéné. Il se produit en outre un peu d'acide éthylcrotonique et un acide dioxycaproïque. L'eau à 100° donne naissance aux mêmes produits. L'acide dioxycaproïque produit, que les auteurs désignent sous le nom d'*acide hexérique*, reste dans la solution aqueuse, privée par la distillation de la petite quantité d'acide éthylcrotonique régénéré. On l'isole de la solution aqueuse en agitant celle-ci avec l'éther.

L'acide hexérique $\text{C}^6\text{H}^8(\text{OH})^2.\text{COOH}$ cristallise de sa solution étherée en prismes orthorhombiques incolores, fusibles à 141°; c'est sans doute un homologue de l'acide glycerique et sa constitution peut être représentée par



Cet acide est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins soluble dans l'éther; insoluble dans le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme. Ses sels cristallisent facilement. Le sel de calcium est gommeux, très soluble dans l'eau et dans l'alcool; le sel de baryum n'a été obtenu que sous forme sirupeuse. Le sel de cuivre est cristallisable, mais ses cristaux possèdent des quantités d'eau variables; il tend à se transformer en sel basique insoluble.

ED. W.

Sur les acides hydrosorbique et sorbique : par MM. C. STAHL, L. LANDSBERG et Fr. ENGELHORN (1).

Acide bromocaproïque. — L'acide hydrosorbique se dissout aisément, avec élévation de température, dans son volume d'acide bromhydrique fumant, à 0°. Le produit d'addition $C^6H^{11}BrO^2$ se sépare peu après sous la forme d'une huile incolore ne se concrétant pas à -18° et se décomposant par la distillation. Il en est de même de l'acide iodocaproïque $C^6H^{11}BrO^2$ obtenu par addition de IH .

Acide dibromocaproïque $C^6H^{10}Br^2O^2$. — Il se produit par dissolution de l'acide sorbique $C^6H^{10}O^2$ dans HBr fumant, en grand excès. Il se sépare sous la forme d'une huile dense qui ne tarde pas à se solidifier ; le produit cristallise dans CS^2 en cristaux volumineux et limpides, qui fondent à 68° ; cet acide est soluble aussi dans la benzine. Il est isomérique avec l'acide *isodibromocaproïque* produit par fixation de Br^2 sur l'acide hydrosorbique et se décomposant déjà à 50° .

On n'a pas pu fixer $2HI$ sur l'acide sorbique pour obtenir l'acide diiodocaproïque. Le produit de la réaction ne renferme que 1 atome d'iode et paraît constituer l'acide iodocaproïque $C^6H^{11}IO^2$.

Réduction des acides bromocaproïque et iodocaproïque par l'amalgame de sodium. — Le produit de la réaction est l'acide caproïque normal (bouillant à $204-205^\circ$) accompagné d'acide hydrosorbique régénéré. Il se forme en outre un peu de l'acide oxycaproïque suivant, par suite de l'action secondaire de la soude sur l'acide bromocaproïque.

Action de l'eau et des alcalis. — Lorsqu'on fait bouillir l'acide bromocaproïque avec de l'eau, il distille un acide volatil, identique ou isomérique avec l'acide hydrosorbique, ce qui reste à établir. Le résidu aqueux retient un autre acide, qu'on lui enlève par l'éther. Cet acide est incristallisable et ses sels (de Ca , Ba , Zn , Cu ,) sont extrêmement solubles dans l'eau et dans l'alcool et n'ont été obtenus qu'en masses gommeuses. Le sel d'argent obtenu par double décomposition à chaud, se précipite en partie en flocons et se dépose ensuite par le refroidissement en petites aiguilles. L'analyse de ces sels montre que l'acide en question est un *acide oxycaproïque*.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 200, p. 42 à 58.

Le carbonate de sodium à 60° agit comme l'eau seule.

Décomposition des acides dibromo- et isodibromocaproïque par l'eau. — L'acide dibromocaproïque est décomposé par l'eau à 100° (ou par CO_3Na^2) en produisant de l'acide sorbique et une petite quantité d'un *acide oxyhydrosorbique* liquide dont le sel de calcium renferme $(\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^3)^2\text{Ca} + 1\frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$; les auteurs formulent encore des doutes sur la nature de cet acide. L'acide isodibromocaproïque donne les mêmes produits que l'acide dibromocaproïque, mais beaucoup plus difficilement.

L'*acide tétrabromocaproïque*, le produit d'addition du brome à l'acide sorbique, est beaucoup plus stable que l'acide dibromé; l'eau à 100° le laisse inaltéré. La solution de carbonate de sodium l'attaque, mais sans produire de réaction bien nette. ED. W.

Sur l'acide pyrotérébique; par MM. J. BREDT et R. FITTIG (1).

L'acide pyrotérébique se dissout dans l'acide bromhydrique fumant, mais il ne se sépare aucun produit d'addition, quelles que soient les conditions dans lesquelles on se place. Si l'on distille la solution étendue d'eau, on obtient un liquide aqueux *neutre* d'où l'on peut séparer, en saturant par du carbonate de potassium, une huile limpide, distillant à 206° comme l'acide térébique et possédant la même composition, soit $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^2$; densité de vapeur = 3,936 (théorie = 3,94). C'est un liquide à odeur légèrement aromatique, un peu soluble dans l'eau, sans réaction aucune sur le papier de tournesol. Il se concrète à 0° et fond vers 7 à 8° au-dessus. Ce corps est l'anhydride intime de l'acide oxyisocaproïque ou la *lactone* de cet acide. Les auteurs proposent d'assigner ce nom générique aux anhydrides de cet ordre, réservant celui de *lactide* aux anhydrides semblables à celui de l'acide lactique et dérivant de 2 moléc. d'acide (M. Henry a démontré que la formule de la lactide proprement dite est $\text{CH}^3.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O} > \text{CH}.\text{CH}^3$

et non $\text{CH}^3.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ | \\ \text{CO} \end{smallmatrix})$

Lorsqu'on porte à l'ébullition la lactone oxyisocaproïque avec de la baryte, on obtient l'oxyisocaproate de baryum $(\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O}^3)^2\text{Ba}$.

(1) Liebig's *Annalen der Chemie*, t. 200, p. 58 et 259.

Lorsqu'on sature à 0° l'acide pyrotérébique avec du gaz bromhydrique, il se dépose au bout d'un certain temps des cristaux incolores, insolubles dans l'eau, solubles et cristallisables dans le sulfure de carbone. Traités par l'eau chaude, ils se dissolvent, mais en se décomposant. Ces cristaux dont l'étude reste à faire, paraissent être un produit d'addition ; ils ne se forment du reste qu'en petite quantité.

Dans une note additionnelle, les auteurs annoncent que l'acide pyrotérébique, c'est-à-dire le produit de la distillation sèche de l'acide térébique, est un mélange qui est formé principalement (pour les 81,5 centièmes) de la *lactone* ci-dessus et d'un acide oléagineux moins soluble dans l'eau que cette lactone et dont le sel de calcium est cristallisable.

ED. W.

Sur l'acide méthacrylique ; par M. Fr. ENGELHORN (1).

L'acide méthacrylique est converti en acide iodisobutyrique par l'action de IH. L'action de l'acide bromhydrique détermine facilement une polymérisation, qu'on peut éviter en maintenant à 0° l'acide méthacrylique pur avec un grand excès de HBr en solution concentrée. L'acide bromisobutyrique produit reste dissous, mais peut être isolé en agitant la solution étendue d'eau, avec du sulfure de carbone. L'évaporation du sulfure de carbone abandonne une huile qui se prend en une masse cristalline lorsqu'on l'expose dans le vide, à une basse température. Cet acide est différent de l'acide bromisobutyrique ordinaire, qui fond à 45°, car son point de fusion est situé à 22° ; l'auteur le désigne par la lettre β . L'acide ordinaire, ou α , ayant pour formule

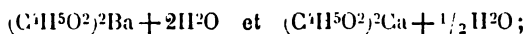


l'acide β doit être représenté par $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{>CH} - \text{COOH}$. Cet acide n'a pas pu être converti en acide oxyisobutyrique par la baryte, celle-ci le dédoublant en acide bromhydrique et méthacrylique. Il est à remarquer que l'acide α éprouve en partie le même dédoublement. Une solution étendue de carbonate de sodium est préférable à la baryte pour transformer l'acide bromé α dans l'acide oxyisobutyrique de M. Markownikoff.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 200, p. 65.

Polymérisation de l'acide méthacrylique. — Cette polymérisation a déjà lieu à la température ordinaire, surtout en présence de HCl. Le produit polymérisé est une masse blanche, dure, d'apparence porcelanée, très adhérente au verre. Il se gonfle au contact de l'eau et paraît se dissoudre; mais en réalité il n'en est pas ainsi. Cette solution apparente laisse une masse gélatineuse si on la filtre et abandonne une masse élastique et opaque lorsqu'on la chauffe.

Ce produit est un polymère de l'acide méthacrylique. Chauffé, il se décompose au delà de 300°, sans fondre et en donnant une huile brune, exempte d'acide méthacrylique. C'est un acide faible, qui se dissout lentement dans les alcools et en est reprécipité par les acides. Le chlorure de baryum donne dans la solution ammoniacale un précipité gommeux. L'analyse des sels de baryum et de calcium conduit à peu près aux formules



mais il est certain que le poids moléculaire du produit polymérisé est bien plus élevé que ne semblent l'indiquer ces formules. Les sels alcalins forment des masses gommeuses. ED. W.

Sur les dérivés sulfoniques des nitramidobenzines et des diamidobenzines isomériques; par MM. J. POST et E. HARDTUNG (1).

Des observations assez nombreuses ont montré que le groupe sulfonique, en se portant sur des benzines monosubstituées, s'y substitue à un même atome d'hydrogène, que le groupe renfermé dans le noyau benzénique soit AzO^2 ou AzH^2 . Les auteurs ont vérifié ce même fait sur des benzines disubstituées, telles que l'orthonitramidobenzine et la métanitramidobenzine, ou la diamidobenzine; on obtient le même dérivé sulfonique, soit que l'on prépare le composé amidé à l'aide de la nitramidobenzinesulfonique, soit que l'on transforme la diamidobenzine en dérivé sulfonique. L'identité du composé final, dans les deux cas, a été établie par la comparaison des sels de baryum et de calcium.

Orthonitramidobenzine sulfonique. — Elle a été préparée en chauffant au bain-marie l'orthonitraniline avec dix fois son poids

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 38.

d'acide sulfurique fumant ; on peut, d'ailleurs, aussi chauffer à 160-180° au bain de sable, sans qu'il y ait décomposition. Le produit obtenu a été converti en *sel de baryum* qui, après purification, a servi comme point de départ des autres opérations. Ce sel :



forme de longues aiguilles jaune foncé.

Le *sel de calcium*, soluble dans 4-6 parties d'eau bouillante, cristallise par refroidissement en aiguilles jaune clair.

Le *sel de potassium* constitue des aiguilles jaune foncé, renferment H^2O , et est plus soluble que les précédents.

L'acide libre se dissout très facilement dans l'eau et dans l'alcool.

Orthodiamidobenzine sulfonique, dérivée de l'*orthonitramidobenzine sulfonique*. — Ce composé, obtenu par réduction d'une solution aqueuse concentrée d'*orthonitramidobenzine sulfonique*, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, cristallise en fines aiguilles presque incolores ou colorées en rose. Il a été caractérisé par son *sel de baryum* $(\text{C}^6\text{H}^3\text{AzH}^2\text{AzH}^2\text{SO}^3)^2\text{Ba} + 3\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$, qui est très soluble dans l'eau et y cristallise en tablettes brun clair. Le *sel de calcium* renferme $3\text{H}^2\text{O}$, se dissout très facilement dans l'eau, où il cristallise en aiguilles brunes, compactes. L'alcool, ajouté à la solution des deux sels cités, en hâte la cristallisation.

Orthodiamidobenzine sulfonique, dérivée de l'*orthodiamidobenzine*. — Les auteurs l'ont préparée en chauffant pendant quelques heures, au bain-marie, le chlorhydrate d'*orthodiamidobenzine* avec 7 fois son poids d'acide sulfurique fumant ; après précipitation de l'excès d'acide sulfurique, au moyen du chlorure de baryum, on obtient l'acide sulfonique libre en petites aiguilles rose pâle, par cristallisation de la solution filtrée. En comparant les sels de baryum et de calcium à ceux du composé obtenu à l'aide de l'*orthonitramidobenzine sulfonique*, on constate qu'il y a identité parfaite entre les deux dérivés. Dans les deux modes de production de l'acide sulfonique, le groupe sulfonique s'est donc substitué au même atome d'hydrogène. Il en est de même pour les composés correspondants de la méta-série.

Métanitramidobenzine sulfonique. — Les auteurs l'ont obtenue en chauffant pendant quelques jours à 175°, en tubes scellés, la

métanitriline avec 5 fois son poids d'acide sulfurique fumant. Avec un acide sulfurique contenant des cristaux d'anhydride, la réaction a déjà lieu à 160° au bain de sable ; toutefois, dans ce cas, il peut se produire une décomposition partielle. Le produit de la réaction, étendu d'eau, fournit une masse gris-brun, molle, qui, après recristallisation, donne l'acide sulfonique libre, sous la forme de prismes volumineux brun jaunâtre.

Le sel de baryum renferme $2\text{H}^2\text{O}$, se dissout dans six à huit fois son poids d'eau bouillante et cristallise de sa solution en aiguilles colorées en brun foncé.

Le sel de calcium, très soluble dans l'eau chaude, cristallise en petites aiguilles jaune foncé ; il renferme $4\text{H}^2\text{O}$.

Métadiamidobenzine sulfonique, dérivée de la *métanitramidobenzine sulfonique*. — On l'a préparée de la même manière que le composé correspondant de l'ortho-série. Elle s'obtient en deux modifications dimorphes.

Les auteurs en ont préparé les sels de baryum et de calcium. Le premier $(\text{C}^6\text{H}^3.\text{AzH}^2.\text{AzH}^2.\text{SO}_3)^2\text{Ba} + 6\text{H}^2\text{O}$ cristallise de sa solution aqueuse en longs prismes ; il est très soluble dans l'eau et se dissout moins bien dans un mélange d'eau et d'alcool.

Le sel de calcium, renfermant $5\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$, se dépose de sa solution dans un mélange d'eau et d'alcool en prismes compacts presque incolores, très solubles dans l'eau.

Métadiamidobenzine sulfonique, dérivée de la *métadiamidobenzine*. — On l'a obtenue en chauffant pendant plusieurs jours en tubes scellés vers 170° le chlorhydrate de métadiamidobenzine avec 5 fois son poids d'acide sulfurique fumant.

Le dérivé sulfonique ainsi formé est identique avec celui préparé en partant de la métanitramidobenzine sulfonique. Ici encore le groupe sulfonique a remplacé, dans les deux cas, le même atome d'hydrogène.

H. D.

Sur quelques dérivés diazoïques ; par M. J.-H. STEBBINS (1).

TRINITRO-OXYBENZINE-AZOBENZINE.



On prépare ce corps en mélangeant une molécule d'acide picrique en solution alcoolique avec une molécule d'azotate de diazo-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 43.

benzine; au bout de quelque temps le liquide se remplit de longues aiguilles brunes, que l'on sépare rapidement des eaux-mères et que l'on sèche à la trompe, après les avoir lavées à l'alcool.

Ce composé est extrêmement explosif; il se décompose vers 70°, ce qui n'a pas permis de prendre son point de fusion. Il est insoluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau chaude et très soluble dans l'alcool.

Une ébullition prolongée avec l'eau ou l'alcool le décompose avec dégagement d'azote et formation d'une résine noire.

L'analyse de ce corps, séché dans le vide, correspond à la formule $C^{12}H^7Az^3O^7$; il teint la soie et la laine en orangé jaune.

ACIDE PYROGALLIQUE-AZOBENZINE.



Lorsque l'on ajoute à une solution alcaline d'une molécule d'acide pyrogallique, une molécule d'azotate de diazobenzine, la solution se colore en rouge brique et laisse déposer un précipité rouge que l'on filtre et que l'on fait cristalliser dans l'acide acétique glacial.

Cette substance est formée de petites aiguilles rouges, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, la nitrobenzine et l'acide acétique cristallisable. Elle teint la laine et la soie en orangé rouge, et séchée à 100°, elle fournit à l'analyse des nombres voisins de la formule $C^{12}H^{10}Az^2O^3$.

J. R.

Produits obtenus en nitrant l'acide métachlorosalicylique; par MM. Edgar-F. SMITH et G.-K. PEIRCE (1).

L'acide métachlorosalicylique, étudié par Hübner et Brenken, puis par Rogers, se présente, lorsqu'il est pur, à l'état de longues aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, fusibles à 172°. Les auteurs ont traité cet acide par de l'acide azotique fumant, ont fait bouillir le produit nitré formé avec du carbonate de potassium, et ont extrait de la liqueur filtrée et concentrée deux portions (A et B).

La portion (A), qui se dépose en longues aiguilles rougeâtres, peut être séparée en deux combinaisons: l'une est le sel

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 34.

de potassium de l' α -monochlorodinitrophénol de Faust et Saame ; l'autre semble être aussi un monochlorodinitrophénol. Son sel de potassium cristallise en aiguilles orangées très solubles dans l'eau, et contient $1/2$ molécule d'eau. Le phénol libre cristallise en aiguilles analogues, fusibles à $79-80^\circ$, mais ne redevenant solides qu'à 25° .

Le sel d'argent de la combinaison α constitue de longues aiguilles rouges, tandis que l'autre sel d'argent se présente sous la forme d'aiguilles bronzées, d'un aspect métallique.

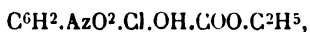
Le second monochlorodinitrophénol ne se forme qu'en petites quantités ; on le sépare de la combinaison α par des cristallisations successives des sels de potassium.

Le produit (B), après plusieurs cristallisations successives dans l'eau, se sépare en masses mamelonnées ; l'acide libre se présente sous la forme d'aiguilles courtes et épaisses, réfringentes et fusibles à $162-163^\circ$; il est très soluble dans l'eau ; sans aucun doute, il est identique avec l'acide déjà décrit par Hubner. Les auteurs ont préparé les sels suivants :

Métachloronitrosalicylate de potassium $C^6H^2.AzO^2.Cl.OH.COOK$. — Aiguilles jaunes, d'une saveur désagréable, solubles dans l'eau, ne contenant pas d'eau de cristallisation.

Sel de baryum $(C^6H^2.AzO^2.Cl.OH.COO)^2.Ba$. Aiguilles orangées, peu solubles, difficiles à obtenir pures, perdant à l'air leur eau de cristallisation.

Le sel d'argent, chauffé en tubes scellés avec de l'iodure d'éthyle, donne du *métachloronitrosalicylate d'éthyle*



qui cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 89° . Cet éther, chauffé avec de l'ammoniaque alcoolique, donne des cristaux mamelonnés de *métachloronitrosalicylamide*, corps très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, fusible à 199° .

Une combinaison intéressante est celle de l' α -monochlorodinitrophénol avec l'aniline $C^6H^3.Cl.(AzO^2)^2OH-C^6H^5.AzH^2$. En mélangeant en petites quantités le phénol avec l'aniline et en refroidissant, on obtient un liquide rouge foncé qui, par la concentration, laisse déposer des cristaux jaunes et durs, qu'on débarrasse de l'excès d'aniline en les comprimant entre des feuilles de papier buvard. La combinaison ainsi obtenue est très soluble

dans l'eau, et fond à 137°. Une ébullition prolongée de sa solution aqueuse détermine la séparation d'aniline.

A. FB.

Sur l'acridine : par MM. C. GRAEBE et H. CARO (1).

L'étude de l'acridine a été reprise par les auteurs afin d'élucider la constitution de ce corps. La manière dont l'acridine se comporte avec l'iodure d'éthyle, et la difficulté avec laquelle l'acide chromique l'attaque (voy. t. 14, p. 415; t. 15, p. 161) ont suggéré l'idée que l'acridine appartenait à la classe des quinoléines. Cette présomption est confirmée par la formation d'un acide que les auteurs ont nommé *acide acridique* $C^{11}H^7AzO^4 + 2H^2O$. On obtient ce composé en faisant tomber goutte à goutte une solution de 60 grammes de permanganate de potassium dans un litre d'eau, dans une solution de 10 grammes de chlorhydrate d'acridine dans peu d'eau chaude. Il faut ajouter un léger excès de soude à la solution du chlorhydrate, qu'on chauffe pendant l'opération au bain-marie. L'oxydation dure 36 heures; lorsqu'elle est achevée, on filtre et on acidule la liqueur par l'acide chlorhydrique. Après quelques heures des aiguilles se déposent, et leur quantité augmente si l'on agite le liquide avec de l'éther. Pour obtenir un bon rendement, il ne doit jamais y avoir un excès de permanganate dans le liquide. On purifie l'acide brut par cristallisation dans l'eau chaude.

L'acide acridique est en aiguilles peu solubles dans l'eau froide et dans l'éther, solubles dans l'alcool. Lorsqu'on chauffe les aiguilles avec une quantité d'eau insuffisante pour les dissoudre, elles se convertissent en tables brunes qui ne renferment plus qu'une molécule d'eau. Ce même changement s'opère à 70°. A 120-130°, les deux modifications perdent leur eau ainsi qu'une molécule d'acide carbonique et donnent un acide monobasique $C^{10}H^7AzO^3$. L'acide acridique est bibasique.

Distillé avec de la chaux éteinte, l'acide acridique se scinde en quinoléine et en gaz carbonique. Vers la fin de la distillation, il se forme un peu d'*indol*; ce produit, qui est mélangé d'une huile, prend naissance en plus grande quantité si on emploie de la chaux vive.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*. t. 43, p. 99.

et la benzine; l'acide sulfurique concentré le dissout et l'eau l'en précipite inaltéré. Chauffé avec de la poudre de zinc, il se transforme en acridine. Il paraît être une acétone résultant de la substitution de O aux H² du radical C³H⁴ de la formule indiquée plus haut.

En essayant d'oxyder une plus grande quantité d'acridine, les auteurs avaient employé un excès de permanganate, et ils ont obtenu des acides solubles dans l'éther, qui semblent être identiques avec ceux que Dewar a préparés avec la quinoléine. Ils seront décrits ultérieurement.

M. W.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Des bactéries ou leurs germes existent-ils dans les organes d'animaux sains et vivants? par MM. M. NENCKI et P. GIACOSA (1).

Voilà une question capitale posée depuis longtemps et qui a donné lieu à bien des controverses, sans que l'on soit arrivé à une solution bien positive. Béchamp a répondu affirmativement il y a une vingtaine d'années, en admettant dans tous les organes vivants l'existence de micrococcus, appelés par lui *microzymas*, qui constitueraient les éléments nécessaires des tissus et joueraient un rôle important dans les phénomènes chimiques, dont ceux-ci sont le siège. Béchamp et son école ont apporté maint fait à l'appui de leur manière de voir (Expérience de Servet; voir dans *Microzymas* par Joseph Béchamp, Montpellier 1875, p. 22) et d'autres expérimentateurs, Billroth et Tiegel (*Virchows Archiv*, t. 60, p. 453), Burdon Sanderson (*British Medical Journal* janv. 26, 1878) sont arrivés aux mêmes conclusions. Ces expériences, auxquelles nous renvoyons, avaient toutes pour but de conserver les organes, immédiatement après leur ablation, à l'abri des germes extérieurs et en même temps de détruire ceux que l'air aurait pu y déposer pendant le court laps de temps de l'opération. On y arrivait en plongeant l'organe, soit dans une

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 20, p. 34.

métanitriline avec 5 fois son poids d'acide sulfurique fumant. Avec un acide sulfurique contenant des cristaux d'anhydride, la réaction a déjà lieu à 160° au bain de sable ; toutefois, dans ce cas, il peut se produire une décomposition partielle. Le produit de la réaction, étendu d'eau, fournit une masse gris-brun, molle, qui, après recristallisation, donne l'acide sulfonique libre, sous la forme de prismes volumineux brun jaunâtre.

Le sel de baryum renferme $2\text{H}^2\text{O}$, se dissout dans six à huit fois son poids d'eau bouillante et cristallise de sa solution en aiguilles colorées en brun foncé.

Le sel de calcium, très soluble dans l'eau chaude, cristallise en petites aiguilles jaune foncé ; il renferme $4\text{H}^2\text{O}$.

Métadiamidobenzine sulfonique, dérivée de la *métanitramidobenzine sulfonique*. — On l'a préparée de la même manière que le composé correspondant de l'ortho-série. Elle s'obtient en deux modifications dimorphes.

Les auteurs en ont préparé les sels de baryum et de calcium. Le premier ($\text{C}^6\text{H}^3.\text{AzH}^2.\text{AzH}^2.\text{SO}^3$) $^2\text{Ba} + 6\text{H}^2\text{O}$ cristallise de sa solution aqueuse en longs prismes ; il est très soluble dans l'eau et se dissout moins bien dans un mélange d'eau et d'alcool.

Le sel de calcium, renfermant $5\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$, se dépose de sa solution dans un mélange d'eau et d'alcool en prismes compactes presque incolores, très solubles dans l'eau.

Métadiamidobenzine sulfonique, dérivée de la *métadiamidobenzine*. — On l'a obtenue en chauffant pendant plusieurs jours en tubes scellés vers 170° le chlorhydrate de métadiamidobenzine avec 5 fois son poids d'acide sulfurique fumant.

Le dérivé sulfonique ainsi formé est identique avec celui préparé en partant de la métanitramidobenzine sulfonique. Ici encore le groupe sulfonique a remplacé, dans les deux cas, le même atome d'hydrogène.

H. D.

Sur quelques dérivés diazoïques ; par M. J.-H. STEBBINS (1).

TRINITRO-OXYBENZINE-AZOBENZINE.



On prépare ce corps en mélangeant une molécule d'acide picrique en solution alcoolique avec une molécule d'azotate de diazo-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 43.

benzine; au bout de quelque temps le liquide se remplit de longues aiguilles brunes, que l'on sépare rapidement des eaux-mères et que l'on sèche à la trompe, après les avoir lavées à l'alcool.

Ce composé est extrêmement explosif; il se décompose vers 70°, ce qui n'a pas permis de prendre son point de fusion. Il est insoluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau chaude et très soluble dans l'alcool.

Une ébullition prolongée avec l'eau ou l'alcool le décompose avec dégagement d'azote et formation d'une résine noire.

L'analyse de ce corps, séché dans le vide, correspond à la formule $C^{12}H^7Az^8O^7$; il teint la soie et la laine en orangé jaune.

ACIDE PYROGALLIQUE-AZOBENZINE.



Lorsque l'on ajoute à une solution alcaline d'une molécule d'acide pyrogallique, une molécule d'azotate de diazobenzine, la solution se colore en rouge brique et laisse déposer un précipité rouge que l'on filtre et que l'on fait cristalliser dans l'acide acétique glacial.

Cette substance est formée de petites aiguilles rouges, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, la nitrobenzine et l'acide acétique cristallisable. Elle teint la laine et la soie en orangé rouge, et séchée à 100°, elle fournit à l'analyse des nombres voisins de la formule $C^{12}H^{10}Az^2O^3$.

J. R.

Produits obtenus en nitrant l'acide métachlorosalicylique; par MM. Edgar-F. SMITH et G.-K. PEIRCE (1).

L'acide métachlorosalicylique, étudié par Hübner et Brenken, puis par Rogers, se présente, lorsqu'il est pur, à l'état de longues aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, fusibles à 172°. Les auteurs ont traité cet acide par de l'acide azotique fumant, ont fait bouillir le produit nitré formé avec du carbonate de potassium, et ont extrait de la liqueur filtrée et concentrée deux portions (A et B).

La portion (A), qui se dépose en longues aiguilles rougeâtres, peut être séparée en deux combinaisons: l'une est le sel

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 34.

de potassium de l' α -monochlorodinitrophénol de Faust et Saame ; l'autre semble être aussi un monochlorodinitrophénol. Son sel de potassium cristallise en aiguilles orangées très solubles dans l'eau, et contient $1/2$ molécule d'eau. Le phénol libre cristallise en aiguilles analogues, fusibles à $79-80^\circ$, mais ne redevenant solides qu'à 25° .

Le sel d'argent de la combinaison α constitue de longues aiguilles rouges, tandis que l'autre sel d'argent se présente sous la forme d'aiguilles bronzées, d'un aspect métallique.

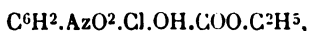
Le second monochlorodinitrophénol ne se forme qu'en petites quantités ; on le sépare de la combinaison α par des cristallisations successives des sels de potassium.

Le produit (B), après plusieurs cristallisations successives dans l'eau, se sépare en masses mamelonnées ; l'acide libre se présente sous la forme d'aiguilles courtes et épaisses, réfringentes et fusibles à $162-163^\circ$; il est très soluble dans l'eau ; sans aucun doute, il est identique avec l'acide déjà décrit par Hubner. Les auteurs ont préparé les sels suivants :

Métachloronitrosalicylate de potassium $C^6H^2.AzO^2.Cl.OH.COOK$. — Aiguilles jaunes, d'une saveur désagréable, solubles dans l'eau, ne contenant pas d'eau de cristallisation.

Sel de baryum $(C^6H^2.AzO^2.Cl.OH.COO)^2.Ba$. Aiguilles orangées, peu solubles, difficiles à obtenir pures, perdant à l'air leur eau de cristallisation.

Le sel d'argent, chauffé en tubes scellés avec de l'iodure d'éthyle, donne du *métachloronitrosalicylate d'éthyle*



qui cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 89° . Cet éther, chauffé avec de l'ammoniaque alcoolique, donne des cristaux mamelonnés de *métachloronitrosalicylamide*, corps très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, fusible à 199° .

Une combinaison intéressante est celle de l' α -monochlorodinitrophénol avec l'aniline $C^6H^2.Cl.(AzO^2)^2.OH-C^6H^5.AzH^2$. En mélangeant en petites quantités le phénol avec l'aniline et en refroidissant, on obtient un liquide rouge foncé qui, par la concentration, laisse déposer des cristaux jaunes et durs, qu'on débarrasse de l'excès d'aniline en les comprimant entre des feuilles de papier buvard. La combinaison ainsi obtenue est très soluble

dans l'eau, et fond à 137°. Une ébullition prolongée de sa solution aqueuse détermine la séparation d'aniline.

A. FB.

Sur l'acridine : par MM. C. GRAEBE et H. CARO (1).

L'étude de l'acridine a été reprise par les auteurs afin d'élucider la constitution de ce corps. La manière dont l'acridine se comporte avec l'iodure d'éthyle, et la difficulté avec laquelle l'acide chromique l'attaque (voy. t. 11, p. 415; t. 15, p. 161) ont suggéré l'idée que l'acridine appartenait à la classe des quinoléines. Cette présomption est confirmée par la formation d'un acide que les auteurs ont nommé *acide acridique* $C^{11}H^7AzO^4 + 2H^2O$. On obtient ce composé en faisant tomber goutte à goutte une solution de 60 grammes de permanganate de potassium dans un litre d'eau, dans une solution de 10 grammes de chlorhydrate d'acridine dans peu d'eau chaude. Il faut ajouter un léger excès de soude à la solution du chlorhydrate, qu'on chauffe pendant l'opération au bain-marie. L'oxydation dure 36 heures; lorsqu'elle est achevée, on filtre et on acidule la liqueur par l'acide chlorhydrique. Après quelques heures des aiguilles se déposent, et leur quantité augmente si l'on agite le liquide avec de l'éther. Pour obtenir un bon rendement, il ne doit jamais y avoir un excès de permanganate dans le liquide. On purifie l'acide brut par cristallisation dans l'eau chaude.

L'acide acridique est en aiguilles peu solubles dans l'eau froide et dans l'éther, solubles dans l'alcool. Lorsqu'on chauffe les aiguilles avec une quantité d'eau insuffisante pour les dissoudre, elles se convertissent en tables brunes qui ne renferment plus qu'une molécule d'eau. Ce même changement s'opère à 70°. A 120-130°, les deux modifications perdent leur eau ainsi qu'une molécule d'acide carbonique et donnent un acide monobasique $C^{10}H^7AzO^3$. L'acide acridique est hibasique.

Distillé avec de la chaux éteinte, l'acide acridique se scinde en quinoléine et en gaz carbonique. Vers la fin de la distillation, il se forme un peu d'*indol*; ce produit, qui est mélangé d'une huile, prend naissance en plus grande quantité si on emploie de la chaux vive.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 99.

L'*acide quinoléine-monocarbonique* $C^{10}H^7AzO^2$, qui se forme lorsqu'on chauffe l'acide acridique à 120-130°, cristallise en petites tables fusibles à 275°. On les purifie par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau. Distillé avec de la chaux, il fournit de la quinoléine. Il forme des sels avec les bases et avec les acides.

Les sels d'*argent* $C^{10}H^6AzO^2Ag$ et de *cuivre* $(C^{10}H^6AzO^2)^2Cu$ sont insolubles dans l'eau; le *chloroplatinate* $(C^{10}H^7AzO^2.HCl)^2PtCl^4$ cristallise en tables orangées.

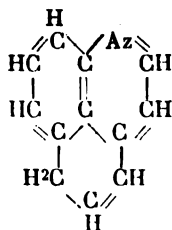
L'acide acridique est, d'après ses propriétés, un dérivé de la quinoléine; c'est l'*acide quinoléine-dicarbonique*



L'acide quinoléine-monocarbonique a une constitution exprimée par la formule :



L'acridine dérive donc de la quinoléine par substitution du radical C^3H^4 à H^2 . Ce radical semble être une chaîne fermée, vu sa stabilité envers l'acide chromique. Les auteurs attribuent à l'acridine la formule :



Cette formule rend compte des réactions et des transformations de l'acridine, ainsi que de la formation d'un composé $C^{12}H^7AzO$ que les auteurs ont obtenu en ajoutant à une solution bouillante d'acridine dans l'acide acétique cristallisable deux ou trois fois son poids de permanganate de potassium finement pulvérisé. L'opération dure une demi-heure; puis on dissout les composés manganiques par l'acide sulfureux, on sépare le précipité par filtration et on l'épuise par l'acide chlorhydrique, ensuite par l'alcool pour le faire cristalliser, enfin dans l'acide acétique cristallisable. Ce composé cristallise en aiguilles jaunes qui ne fondent pas à 320°. Il est peu soluble dans l'alcool, l'éther

et la benzine; l'acide sulfurique concentré le dissout et l'eau l'en précipite inaltéré. Chauffé avec de la poudre de zinc, il se transforme en acridine. Il paraît être une acétone résultant de la substitution de O aux H² du radical C³H⁴ de la formule indiquée plus haut.

En essayant d'oxyder une plus grande quantité d'acridine, les auteurs avaient employé un excès de permanganate, et ils ont obtenu des acides solubles dans l'éther, qui semblent être identiques avec ceux que Dewar a préparés avec la quinoléine. Ils seront décrits ultérieurement.

M. W.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Des bactéries ou leurs germes existent-ils dans les organes d'animaux sains et vivants? par MM. M. NENCKI et F. GIACOSA (1).

Voilà une question capitale posée depuis longtemps et qui a donné lieu à bien des controverses, sans que l'on soit arrivé à une solution bien positive. Béchamp a répondu affirmativement il y a une vingtaine d'années, en admettant dans tous les organes vivants l'existence de micrococcus, appelés par lui *microzymas*, qui constitueraient les éléments nécessaires des tissus et joueraient un rôle important dans les phénomènes chimiques, dont ceux-ci sont le siège. Béchamp et son école ont apporté maint fait à l'appui de leur manière de voir (Expérience de Servet; voir dans *Microzymas* par Joseph Béchamp, Montpellier 1875, p. 22) et d'autres expérimentateurs, Billroth et Tiegel (*Virchows Archiv*, t. 60, p. 453), Burdon Sanderson (*British Medical Journal* janv. 26, 1878) sont arrivés aux mêmes conclusions. Ces expériences, auxquelles nous renvoyons, avaient toutes pour but de conserver les organes, immédiatement après leur ablation, à l'abri des germes extérieurs et en même temps de détruire ceux que l'air aurait pu y déposer pendant le court laps de temps de l'opération. On y arrivait en plongeant l'organe, soit dans une

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 20, p. 34.

solution d'acide chromique, soit dans la paraffine chauffée à 110-115° et l'enduisant, par plusieurs trempes, d'une certaine couche de paraffine, avant de le noyer dans une grande masse de cette matière surchauffée et refroidie jusqu'à son point de fusion, ou dans de l'huile. Le tout étant exposé ensuite à 20 ou 30°, on a vu se développer au bout de 4 à 12 jours des bactéries à l'intérieur de l'organe, preuve évidente que les germes de ces microbes devaient préexister.

Il y a 2 ans, John Chiene et J. Cossar Ewart (*Journal of Anal. and Physiol.*, t. 13, p. 448, 1878) ont abordé, par une autre voie, la solution de la question et ils sont arrivés à rejeter complètement la conclusion que l'on avait tirée des expériences antérieures. L'ablation de l'organe (foie, rate, rein, pancréas) était faite en se servant du procédé Lister, c'est-à-dire en opérant continuellement sous une fine pluie d'eau phéniquée. Le foie a été coupé en plusieurs morceaux, qui ont été enveloppés soit de gaze phéniquée, soit de gaze ordinaire ; ou bien introduits dans des vases préalablement calcinés et fermés par de la gaze, de la laine ou des plaques de verre.

Les autres organes ont été conservés de la même manière.

Au bout de 3 jours, tous les morceaux exposés aux vapeurs antiseptiques du phénol ne montraient aucune trace de vie bactérienne, tandis que des microbes se trouvaient abondamment dans les autres.

Les deux savants anglais ont conclu de ces faits que des bactéries ou leurs germes ne se trouvent pas dans les organes pendant la vie.

Cette déduction ne peut être regardée comme rigoureuse ; les vapeurs antiseptiques qui tuent les ferments venant de l'extérieur, peuvent empêcher tout aussi bien le développement des germes préexistants dans les tissus. C'est ce qui ressort du reste clairement des expériences des auteurs. Un morceau de foie de lapin, extrait en observant comme précédemment toutes les précautions du procédé Lister, a été plongé au milieu d'une grande masse d'alliage de Wood, chauffée préalablement à 300-400°, refroidie à 100° et recouverte d'une couche d'eau phéniquée à 5 % ; le morceau a été maintenu en place jusqu'à la solidification de l'alliage, puis le tout a été porté à 46° pendant 4 jours. Dans une autre série d'essais, les auteurs ont employé un dispositif plus simple encore et plus parfait. Une cloche, remplie de mercure et

renversée sur du mercure contenu dans une marmite en fer émaillé, était destinée à recevoir l'organe immédiatement après son ablation ; tout l'appareil avait été préalablement chauffé au point d'ébullition du mercure, puis refroidi à 120°, et le mercure extérieur avait été à ce moment recouvert, avec précaution, d'une couche d'eau phéniquée à 5 0/0.

Dans les deux séries d'expériences, mais surtout dans la dernière, les résultats ont été très probants. Des bactéries ne tardèrent pas à se développer et un dégagement de gaz témoignait de leur apparition. On le voit, l'insuccès des expériences de Chiene et Ewart tient à la présence constante d'un antiputride qui empêche toute manifestation de la vie, et ne saurait être considéré comme un argument contre la présence de germes bactériens dans les organes vivants d'animaux sains.

A. H.

Sur la composition chimique des bactéries de la putréfaction ;
par MM. M. NENCKI et F. SCHAFFER (1).

La composition des bactéries est inconnue, car il n'est pas possible de retenir sur un filtre ces microbes ; au commencement ils traversent le filtre, mais ils ne tardent pas à en boucher les pores et à entraver toute filtration.

Lorsqu'on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique ou chlorhydrique à un liquide maintenant des bactéries en suspension et qu'on porte à l'ébullition, les microbes se réunissent en gros flocons faciles à séparer par le filtre. En se fondant sur cette observation, les auteurs ont cherché à isoler les bactéries, sinon sous une forme tout à fait inaltérée, du moins aussi peu modifiées que possible dans leur composition ; disons du reste tout de suite que les acides, même puissants, enlèvent aux bactéries surtout des matières minérales.

Les auteurs ont examiné les microbes cultivés sur la gélatine, ou même sur des milieux artificiels, contenant du mucate ammonique et quelques sels appropriés. Voici le procédé suivi pour les cultures sur la gélatine : 500 grammes de gélatine demi-fine (la qualité extrafine est trop pauvre en sels) sont dissous dans 25 litres d'eau distillée et additionnés de 30 à 50^{cc} de jus de pancréas obtenu en exprimant la glande finement hachée et délayée

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 20, p. 443-446.

dans un peu d'eau. Le liquide étant porté à 30-40° dans un vase placé au bain-marie et couvert, la pellicule mince caractéristique ne tarde pas à se montrer, augmentant en épaisseur pendant 3 à 4 jours, se déchirant ensuite et tombant au fond du vase. Cette matière visqueuse, mucilagineuse, la *zooglea*, ne contient d'abord que de très petits globules, qui au moment où elle se déchire, se sont transformés en petits bâtonnets mobiles en voie de multiplication rapide par scissiparité. Cette zooglea est retirée du liquide au moyen d'une écumoire fine, délayée dans de l'eau et additionnée d'une petite quantité d'acide acétique : elle se rétracte par l'acide, devient plus dense et peut être séparée par décantation du liquide surnageant. La masse est alors transportée sur filtre et lavée à l'eau pure, tant que celle-ci passe ; il arrive en effet un moment où, l'acide acétique étant suffisamment enlevé, les bactéries se gonflent en reprenant leur forme primitive et bouchent les pores du filtre. La pulpe de bactéries est étendue finalement sur du papier joseph destiné à absorber l'eau mécaniquement incluse, et soumise à l'analyse.

Les auteurs ont préparé ainsi trois produits différents ; la masse zoogléenne pure ne contenant que les petits globules immobiles : la masse zoogléenne partiellement transformée en bâtonnets mobiles ; des bactéries adultes.

Quant aux bactéries qui nagent librement dans le liquide en putréfaction, elles ne peuvent être isolées qu'à l'aide de la chaleur et d'acide chlorhydrique ; mais l'analyse a montré que, dans leur composition, elles ne diffèrent que faiblement des bactéries obtenues par l'acide acétique.

Voici les chiffres trouvés :

	ZOOGLEA pure.	ZOOGLEA avec bactéries déve- loppées.	BACTÉRIES adultes.	BACTÉRIES pré- cipitées par HCl.
	%	%	%	%
Eau	81.81	84.26	83.12	—
Matières grasses de la substance sèche	7.89	6.41	6.04	—
Cendres de la substance dégraissée	1.56	3.25	5.03	3.27
Composition élémentaire de la substance dégraissée, déduction faite des cendres. { C.....	—	53.07	53.82	53.19
{ H.....	—	7.79	7.76	7.53
{ Az....	11.47	13.82	13.92	11.58

La matière organique principale des bactéries est une substance albuminoïde spéciale à laquelle les auteurs donnent le nom de *mycoprotéine*.

Les bactéries, dégraissées par un traitement à l'alcool et à l'éther, se dissolvent presque complètement dans une solution chaude de potasse à 0,5 % ; il ne se dégage pas d'ammoniaque et il ne se produit pas de sulfure. La partie insoluble (moins de 5 %) possède encore la propriété de se gonfler dans l'eau pure et de se rétracter sous l'action des acides ; vu sa faible quantité, elle n'a pu être purifiée complètement ; elle donne du glucose sous l'action de l'acide sulfurique étendu et bouillant, mais elle paraît se distinguer, par une teneur en azote, des matières celluloses proprement dites.

La solution potassique, dont il a été question, est trouble ; on peut l'éclaircir par la filtration, mais celle-ci exige un temps considérable. On sursature cette solution par de l'acide chlorhydrique, et l'on y introduit, à refus, du chlorure de sodium qui sépare la mycoprotéine ; on la recueille sur un filtre, on la lave avec une solution de chlorure de sodium et on la laisse sécher. Par l'eau froide, on peut alors en extraire la majeure partie du sel marin, la mycoprotéine ne se dissolvant que lentement dans l'eau en se gonflant d'abord ; néanmoins la matière albuminoïde renferme encore 4 à 8 % de cendres (1).

Une matière albuminoïde très voisine de la mycoprotéine, sinon identique avec elle, se trouve dans la levûre de bière et peut en être extraite par l'acide chlorhydrique étendu (2 à 3 %), à la température de l'ébullition prolongée pendant quelques minutes seulement. On précipite ensuite la solution par le sel marin, comme il a été dit, et l'on purifie le produit par des traitements à l'alcool bouillant et à l'éther ; l'alcool dissout une matière azotée spéciale, déjà entrevue par Schlossberger et qui renferme :

$$C=55,30; H=7,76; Az=13,62.$$

Voici la composition de la mycoprotéine séchée à 110° ; les chiffres représentent des moyennes ; ils se rapportent à des matières d'origine diverse :

(1) Par la dialyse on pourra probablement abaisser cette forte proportion de sel marin.

	Bactéries de la gélatine.	Bactéries du mucate ammonique.	Levûre.
C....	53,43	52,13	52,30
H....	7,52	7,54	7,59
Az...	14,71	14,91	14 78

La mycoprotéine est exempte de soufre et de phosphore.

Elle est très soluble dans l'eau, les acides, les alcalis ; la solution aqueuse offre une faible réaction acide, le produit séché à 110° ne se dissout qu'incomplètement dans l'eau.

Les sels neutres la séparent de ses solutions.

Le ferrocyanure de potassium, le tannin, l'acide picrique, le chlorure mercurique la précipitent abondamment. L'acide azotique ne donne qu'un faible trouble et ne produit pas la réaction xanthoprotéique ; l'alcool ne précipite pas la solution aqueuse de mycoprotéine. Le réactif de Millon la colore en rouge, le sulfate de cuivre et la soude en violet. La solution potassique dévie à gauche le plan de la lumière polarisée ; $\alpha = -79^\circ$.

D'après ces réactions, la mycoprotéine constitue une matière albuminoïde spéciale ; sa production par les bactéries aux dépens d'un composé aussi simple que l'acide mucique, constitue un fait physiologique particulièrement intéressant.

A. H.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Sur la régénération du soufre avec les gaz sulfureux et hydrogène sulfuré ; par MM. Joh. STINGL et Th. MORAWSKI (1).

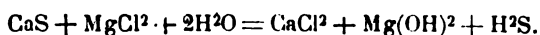
A l'Exposition universelle de Paris de 1878 un nouveau procédé de régénération du soufre des marcs de soude, proposé par MM. Schaffner et Helbig, avait été très remarqué dans la section autrichienne. Ayant découvert un moyen peu coûteux de dégager le soufre des résidus sous forme d'hydrogène sulfuré, MM. Schaffner et Helbig se sont inspirés des tentatives remarquables mais

(1) *Journal für praktische Chemie* (2), t. 20, p. 76

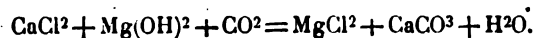
infructueuses de Gossage et de Favre, et en apportant à l'un des procédés de Gossage une modification très simple, ils sont arrivés à décomposer *pratiquement* cet hydrogène sulfuré par le gaz sulfureux, et à régénérer ainsi 90 % du soufre des marcs de soude.

Les auteurs ont étudié scientifiquement les phases du nouveau procédé de Schaffner et Helbig, et à part quelques points de détail, ils confirment entièrement les indications des inventeurs. Mais avant d'aborder l'exposé de ces études théoriques, il nous faut rappeler en quoi consiste l'invention de MM. Schaffner et Helbig.

Les résidus de soude, à l'état frais, sont mis au contact d'une solution de chlorure de magnésium dans des vases en fer, fermés et munis d'agitateurs. A une température *déterminée* il se dégage de l'hydrogène sulfuré, d'après l'équation :



Le gaz sulfhydrique ne doit pas s'accumuler dans l'appareil ; bien au contraire, il en est enlevé continuellement par des ventilateurs ou des pompes. On obtient dans cette opération un précipité floconneux d'hydrate de magnésium souillé de matières étrangères, charbon, carbonate calcaïque, aluminates, silicates, sable, etc., provenant des résidus de soude (30 à 20 %). Pour séparer la majeure partie de ces impuretés, on fait passer le liquide au travers de tamis fins, ne laissant passer que les flocons légers d'hydrate magnésien. Le liquide ainsi épuré est saturé ensuite de gaz carbonique, dans des appareils spéciaux ; il se précipite du carbonate de calcium et la solution de chlorure de magnésium se trouve régénérée, prête à servir à une nouvelle attaque de marcs de soude :



Revenons à l'hydrogène sulfuré ; ce gaz se rencontre avec le gaz sulfureux, en présence d'une solution aqueuse de chlorure de calcium, ou de magnésium. L'opération s'effectue dans des cuves ou des tours, l'hydrogène sulfuré entrant au bas, le gaz sulfureux un peu plus haut ; la solution saline, par contre, venant par le haut à la rencontre du courant gazeux. Du soufre se dépose d'après l'équation :

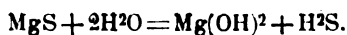


et comme la réaction s'opère en présence d'une solution saline, le soufre se sépare à l'état floconneux, facile à retenir par des filtres ; les eaux salines rentrent dans la fabrication. C'est là un des points importants et nouveaux du procédé ; on sait, en effet, qu'au sein de l'eau pure l'action réciproque du gaz sulfureux et de l'hydrogène sulfuré, donne un liquide laiteux qui ne laisse pas séparer spontanément du soufre, et cet écueil Gossage et Favre n'avaient point réussi à le tourner.

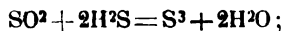
Arrivons maintenant aux recherches des auteurs.

Action du chlorure de magnésium sur le sulfure de calcium.

— En solution très concentrée, le sel magnésium dégage déjà à 40-45° de l'hydrogène sulfuré avec le sulfure de calcium ; une solution à 10 % n'agit que vers 100°. La réaction est facile à interpréter : formation de sulfure de magnésium par double échange dans une première phase ; sulfure instable, qui est décomposé par l'eau dans une seconde phase, comme Fremy l'a montré :



Action de l'hydrogène sulfuré sur le gaz sulfureux en présence d'une solution saline. — La réaction des deux gaz donne, indépendamment du soufre insoluble qui ne se sépare pas et rend le liquide laiteux lorsqu'on opère en solution aqueuse, une quantité d'acide pentathionique $\text{S}_5\text{O}_{11}\text{H}_2$ d'autant plus grande que l'acide sulfureux est en plus grand excès. Les choses se passent-elles de même en présence de certains sels ? Schaffner et Helbig semblaient admettre que dans les conditions de leur méthode, la formation d'acide pentathionique n'avait pas lieu, mais les auteurs se sont assurés que, dans toutes les conditions, en présence ou en l'absence de sels, l'action réciproque des gaz sulfureux et hydrogène sulfuré ne fournit pas la totalité du soufre qu'exigerait l'équation,



une partie du soufre reste en dissolution, principalement sous forme d'acide pentathionique, ou en présence de carbonates alcalins ou alcalinoterreux, sous forme d'acide hyposulfureux. La production de ce dernier acide s'opère du reste en vertu d'une réaction secondaire aux dépens de l'acide pentathionique. On savait en effet, et les auteurs ont vérifié le fait, que cet acide

se décompose facilement en liqueur alcaline, avec formation de soufre et d'hyposulfite.

Les quantités de soufre qui se précipitent dans la réaction des deux gaz varient de 86 à 94 % de la théorie, ce qui indique que la formation des acides thioniques est accessoire et de peu d'importance industrielle.

Les auteurs ont tiré ces conclusions d'une foule d'essais faits dans des conditions très diverses, essais que nous ne pouvons décrire en détail ; nous indiquerons seulement les quelques faits nouveaux que, chemin faisant, ils ont ajouté à l'histoire de l'acide pentathionique.

D'abord, ils ont constaté que cet acide est décomposé beaucoup plus lentement par l'hydrogène sulfuré que les expériences de Chancel et Diacon ne le faisaient supposer. Une solution à 10 %, traitée pendant plusieurs par un courant de gaz sulfhydrique, contenait encore de l'acide pentathionique.

Sous l'influence du permanganate de potassium, l'acide pentathionique libre est oxydé rapidement, sans formation d'un précipité brun ; il passe successivement à l'état d'acide tétrathionique et d'acide trithionique, par simple enlèvement de soufre qui passe à l'état d'acide sulfurique.

Dès que l'oxydation est arrivée à ce point, le liquide se trouble à froid, même en présence d'acide sulfurique libre, et il se forme un précipité manganique brunâtre et très fin. Si l'on ajoute un très grand excès d'acide sulfurique, l'oxydation va plus loin, quoique lentement, et progresse sur la formation ultime d'acide sulfurique.

Un dernier point reste à étudier. Pourquoi les sels neutres séparent-ils rapidement le soufre à l'état floconneux ? Tout d'abord, en dehors des chlorures de magnésium et de calcium indiqués par Schaffner et Helbig, une foule de sels possèdent cette propriété.

Les chlorures alcalins et alcalinoterreux, les sulfates, hyposulfites, polythionates et carbonates alcalins, les sels ammoniacaux, le sulfate de magnésium, les acides minéraux, etc., sont dans ce cas.

De ce que cette propriété de modifier l'état de soufre mis en liberté appartient à un si grand nombre de sels, on est presque autorisé à conclure qu'une énergie chimique n'intervient pas dans ce phénomène. Les auteurs se sont d'ailleurs assurés que

la nature du sel n'influe pas sur la proportion du soufre formé. C'est donc un pur phénomène physique, comme du reste il est facile de s'en convaincre au microscope : le soufre nage dans le liquide sous forme de grains arrondis qui, après la dessiccation, se présentent sous forme de petites bulles ; c'est du soufre insoluble sous sa forme utriculaire. A mesure que l'on ajoute au liquide la solution saline, ces grains disparaissent et se transforment en masses floconneuses denses.

La quantité des différents sels qu'il est nécessaire d'ajouter pour provoquer une séparation complète du soufre n'est pas considérable (1), mais elle est loin d'être la même pour tous. Il faut, en général, d'autant plus d'un sel que la solution en est moins dense ; ainsi, pour ne citer que quelques chiffres : dans des expériences parallèles, il a fallu 9^{cc},5 d'une solution de chlorure ou de sulfate de potassium à 1/11^e, pour provoquer la précipitation de 2^{gr},2 de soufre dans 100^{cc} de liqueur, tandis qu'il a fallu 27^{cc},5 de chlorure et 59^{cc},5 de sulfate d'ammonium, solutions également à 1/11^e, pour atteindre le même résultat.

Mentionnons en terminant, que cette propriété de séparer le soufre n'appartient pas aux acides organiques, oxalique, tartrique, acétique, mais bien à leurs sels minéraux. A. H.

Purification des eaux de fabrique renfermant des matières en suspension.

(Brevet allemand 9276, du 11 octobre 1879; addition au brevet allemand 7014, du 20 août 1878.)

Au lieu de soumettre à un courant d'acide carbonique les eaux de fabrique préalablement traitées par la chaux caustique, on les fait passer par un bâtiment de graduation ou sur un plan légèrement incliné, la chaux étant ainsi précipitée par l'acide carbonique de l'air. En second lieu, l'inventeur recommande d'ajouter de la baryte aux eaux déjà purifiées à la chaux ; on régénère la baryte caustique par calcination du précipité. H. D.

(1) Les auteurs citent l'exemple d'une eau séléniteuse, contenant 1^{gr},4 CaSO⁴ sur moins de 2 grammes de résidu fixe par litre, au sein de laquelle le soufre se précipitait parfaitement en flocons.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 26 NOVEMBRE 1880.

Présidence de M. Friedel.

M. VIENNE (Gustave), élève chimiste au laboratoire du Collège de France, 26, rue du Quatre-Septembre, est nommé membre résidant.

M. IONINE (Nicolas), ingénieur des mines, de Saint-Petersbourg, résidant temporairement à Paris, 51, rue des Feuillantines, est nommé membre non résidant.

MM. SCHÜTZENBERGER et IONINE ont entrepris des recherches sur les pétroles du Caucase, et ont constaté qu'une notable fraction de l'huile de naphte, aussi bien dans les parties légères que dans celles à points d'ébullition moyens et élevés, est formée par des carbures de même composition, isomères des carbures éthyléniques C^2H^{2n} , et s'en distinguant par l'absence d'affinités chimiques marquées, caractère qui les rapproche des carbures forméniques C^4H^{2n+2} . Le brome, l'acide sulfurique et l'acide nitrique fumant sont sans action à froid. Ces résultats confirment et généralisent ceux qu'ont obtenus tout récemment MM. Beilstein et Kurbatow, en étudiant les produits légers des pétroles du Caucase. Sous l'influence de la chaleur rouge sombre on obtient, outre les carbures benzéniques, des carbures incomplets dont l'étude fera l'objet de communications ultérieures.

MM. SCHÜTZENBERGER et COLSON communiquent les résultats de leurs recherches sur le transport des métaux carburables, tels que le fer, le cobalt. Ces métaux chauffés entre deux couches de noir de fumée, non seulement fixent du carbone, mais ils se transportent eux-mêmes dans la masse de charbon. Ces phénomènes constituent une véritable diffusion sèche qu'il y a intérêt à étudier.

M. ZINCHOLLE décrit un nouveau zymomètre.

M. CHAPPUIS entretient la Société des recherches sur l'ozone, qu'il a faites en commun avec M. HAUTEFEUILLE.

M. SALET, à l'occasion de cette communication, fait remarquer qu'il s'occupe en ce moment de l'étude spectroscopique des gaz à haute température, et qu'il a observé la vapeur d'iode à une température très élevée, à laquelle cette vapeur, opaque et lumineuse d'abord, devient transparente.

M. GEORGES LEMOINE fait connaître qu'en décembre 1879, dans le laboratoire de la Faculté libre des sciences de Paris, M. l'abbé MAILFERT avait fait des expériences précises relatives à l'influence du froid sur la production de l'ozone. L'appareil employé était celui de M. Thénard; l'effluve électrique était fournie par une bobine d'induction de Ruhmkorff, de 100 francs; le liquide conducteur était du mercure; le mélange réfrigérant était obtenu avec de la neige et de l'acide chlorhydrique préalablement refroidi au-dessous de 0°.

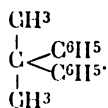
Les résultats avaient été les suivants : à 0°, un litre d'oxygène contenait 14 milligrammes d'ozone. A — 30°, un litre d'oxygène contenait 60 milligrammes d'ozone.

Ces expériences, dont M. Paul Thénard avait été mis au courant, n'avaient pas été publiées, parce que M. l'abbé Mailfert comptait les compléter ultérieurement.

M. TERREIL rend compte des résultats qu'il a obtenus dans l'étude d'un nouveau composé qu'il appelle acide phytolaccique.

En continuant ses expériences relatives à l'action réciproque des chlorures $C^3H^6Cl^2$ et de la benzine, en présence du chlorure d'aluminium (*Bull.*, t. 31, p. 2 et *Comptes rendus*, t. 89, p. 606), M. SILVA a obtenu avec le méthylchloracétol de M. Friedel, un hydrocarbure liquide, bouillant à 281°, et dont la composition élémentaire répond à la formule $CH^3-C(C^6H^5)^2-CH^3$.

Dans la même réaction, M. Silva a obtenu un produit cristallisable, bouillant à 304°, qu'il n'a pu encore étudier, et une certaine quantité d'un autre hydrocarbure passant à 155°, qui semble être un cumène $C^6H^5.C^3H^7$. M. Friedel explique la production de ce corps par la perte d'un groupe phénylène, C^6H^4 , que subirait, sous l'influence du chlorure d'aluminium, l'hydrocarbure



M. JUNGLEISCH rend compte d'un travail qu'il a entrepris avec M. LEFRANC sur le lévulose. En prenant pour point de départ l'inuline, les auteurs sont parvenus à obtenir à l'état pur et cristallisé le lévulose, dont ils présentent de beaux échantillons à la Société.

M. DEMARCAY a continué l'étude des dérivés du sulfure d'azote et présente à la Société ces différents corps à l'état cristallisé.

M. BURCKER a étudié l'action de l'anhydride succinique sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, et obtenu ainsi l'acide phénylpropionique.

M. ROSENSTIEHL annonce qu'il soumet à un nouvel examen la question de l'isomérisie des différentes rosanilines.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Sur l'existence des trois rosanilines; par M. A. ROSENSTIEHL.

A la suite de mes recherches sur la formation du rouge d'aniline, travail qui a fait le sujet de ma thèse, j'ai annoncé l'existence de trois rosanilines différentes :

1° La rosaniline α , formée aux dépens de la paratoluidine et de l'aniline ;

2° La rosaniline β , préparée au moyen d'un mélange d'orthotoluidine et d'aniline, et que j'ai obtenue également à l'aide de l'orthotoluidine seule ;

3° Enfin la rosaniline que j'ai appelée $\alpha\beta$, à la formation de laquelle concourent trois alcaloïdes : l'aniline, la paratoluidine et l'orthotoluidine.

L'analyse élémentaire de ces trois composés ayant fourni des résultats voisins de ceux qu'exige la formule de la rosaniline en C^{20} établie par M. Hofmann, j'ai été conduit à envisager ces substances comme isomériques.

J'ai cherché à vérifier cette déduction en réduisant les fuchsines à l'aide de l'acide iodhydrique, et en étudiant la composition des alcaloïdes ainsi régénérés.

Dans l'hypothèse de la soudure, par l'azote, des résidus d'alcaloïdes qui constituent la molécule de la rosaniline, il était ra-

tionnel d'admettre que les alcaloïdes retrouvés après la réduction fussent les *générateurs* même de la rosaniline qui les avait reproduits.

Mais, dans ces dernières années, des travaux considérables, dus à MM. E. et O. Fischer, sont venus battre en brèche les idées émises autrefois par M. Hofmann sur la constitution de la rosaniline et des matières colorantes qui en dérivent.

En présence de ce fait, j'ai dû me demander si les preuves que j'avais acquises de l'isomérisie des trois fuchsines étudiées conservaient toute leur valeur, et si mes conclusions d'alors pouvaient être maintenues dans leur intégrité. La nouvelle manière d'envisager la structure de la rosaniline permet, en effet, de concevoir la formation d'alcaloïdes différant de ceux qui ont concouru à sa formation. La valeur des faits sur lesquels je m'étais appuyé pour conclure à l'isomérisie est donc contestable.

D'autre part, MM. Fischer, en se basant sur des expériences d'un ordre différent, ont mis en doute l'existence de rosanilines isomériques. Ces auteurs admettent que les corps que j'ai préparés sont homologues.

Dans ces circonstances, j'ai cru devoir remettre cette question à l'étude et reprendre mes anciennes expériences.

Nous disposons aujourd'hui de moyens qui permettront de déterminer avec certitude si les rosanilines sont homologues ou simplement isomériques. Cette question, que l'analyse élémentaire est impuissante à trancher, pourra sans doute être résolue par la transformation des rosanilines dans les carbures correspondants, et par l'étude comparée de ces carbures et de ceux préparés directement par voie synthétique.

De l'acide phytolaccique ; par M. A. TERREIL.

En faisant des recherches sur les matières colorantes rouges des végétaux, j'ai découvert dans les fruits du *phytolacca kœmpferi* un nouvel acide organique qui se trouve, dans cette plante, uni à la potasse, et auquel je donne le nom d'acide phytolaccique, pour rappeler son origine. Les fruits du *phytolacca decandra* contiennent également cet acide, mais en moins grandes proportions.

J'extrais l'acide phytolaccique de la manière suivante : je broie les baies de *phytolacca* avec de l'alcool à 40° ou à 50°, je dé-

cante le liquide et j'exprime le résidu dans un linge ; je filtre le liquide obtenu, je l'évapore à une douce chaleur jusqu'à consistance d'extrait presque sec, puis je reprends cet extrait par de l'alcool à 90°, en malaxant fortement dans ce dissolvant la masse gommeuse insoluble, qui enveloppe le phytolaccate acide de potasse qu'elle renferme. Ce sel, qui est très soluble dans l'alcool concentré, se dissout en même temps que des principes sucrés et une petite quantité de matière colorante. Je filtre la liqueur alcoolique, je chasse ensuite l'alcool par la chaleur, et je redissous l'extrait sirupeux dans l'eau. C'est dans cette dernière dissolution, qui rougit fortement le papier de tournesol, que j'ai constaté la présence du nouvel acide, en observant la réaction suivante, qui est caractéristique : en effet, en ajoutant de l'acide chlorhydrique à cette dissolution, il ne s'est rien produit à froid ; mais en chauffant, j'ai vu tout le liquide se prendre en une gelée assez consistante pour ne pas couler quand je renversais le tube dans lequel je faisais l'essai ; en outre, je constatai que, contrairement aux propriétés ordinaires des gelées végétales, cet acide coagulé, insoluble dans l'eau, est très soluble dans l'alcool à 90°.

Enfin, pour isoler l'acide phytolaccique de la dissolution dont il s'agit, j'y verse d'abord quelques gouttes d'acétate neutre de plomb, lequel n'a aucune action sur le phytolaccate acide de potasse, mais qui précipite la matière colorante ; puis, dans la liqueur filtrée, j'ajoute du sous-acétate de plomb qui précipite l'acide phytolaccique. Après avoir lavé le phytolaccate de plomb, je l'ai décomposé par l'hydrogène sulfuré en présence de l'eau, puis, après filtration pour séparer le sulfure de plomb, j'ai évaporé le liquide à sec.

L'acide phytolaccique est incristallisable ; on peut l'amener à l'état de dessiccation complète sans l'altérer : il se présente alors sous la forme d'un vernis gommeux transparent, de couleur jaune-brun, non déliquescant. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool concentré ; l'éther n'en dissout qu'une faible quantité. Sa dissolution aqueuse rougit fortement le tournesol ; on peut la porter à l'ébullition sans l'altérer, mais si on y ajoute préalablement de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, l'acide phytolaccique se transforme en gelée, comme il a été dit plus haut ; l'acide acétique ne produit point cette transformation. La dissolution alcoolique de l'acide phytolaccique coagulé, étant évaporée,

laisse déposer cet acide sous sa forme gélatineuse, insoluble dans l'eau.

Les alcalis étendus et l'ammoniaque dissolvent facilement l'acide gélatineux, mais les acides le reprécipitent de ces dissolutions, même à froid.

L'acide phytolaccique libre ne précipite ni l'azotate d'argent, ni le chlorure de baryum, ni les sels de chaux ; à l'ébullition, il réduit cependant le sel d'argent.

Les phytolaccates alcalins sont incristallisables.

L'acide phytolaccique, saturé par un léger excès d'ammoniaque, donne après évaporation à sec, lorsqu'on reprend par l'eau, une dissolution possédant encore une réaction acide. Cette dissolution donne avec l'azotate d'argent un précipité jaunâtre, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque ; elle ne précipite le chlorure de baryum qu'en présence d'un excès d'ammoniaque ; elle ne précipite point les sels de chaux, même en présence d'un excès d'ammoniaque.

Le sel de plomb, qu'on obtient par précipitation avec le sous-acétate de plomb, contient 44,55 % de plomb métallique, ce qui donne sensiblement le nombre 130 pour l'équivalent chimique de l'acide phytolaccique, considéré comme acide monobasique, ou le nombre 260, si on le considère comme acide bibasique, ce qui est admissible en présence de l'acidité du sel de potasse qui existe dans les phytolaccas.

Le manque de matière, la saison étant trop avancée pour me procurer des fruits de *phytolacca kœmpferi* en quantité suffisante, m'a empêché de déterminer la composition élémentaire de l'acide phytolaccique ; il me reste également à étudier les causes de la transformation de cet acide de l'état soluble à l'état insoluble. Y a-t-il simple modification isomérique ou dédoublement à la manière des glucosides ? questions importantes à résoudre. Je renvoie donc à une époque plus propice la continuation de l'étude de l'acide phytolaccique.

Société chimique russe. — Séance du 11/26 février 1880. —
Correspondance de M. A. KRAKAU.

Les premières paroles de M. Boutlerow, qui préside la séance, et de M. Mendéléeff, sont consacrées au souvenir de deux membres, MM. Zinine et Woskressensky, que la Société a eu la dou-

leur de perdre à la fin du mois de janvier 1880. Sur la proposition du président, la Société procède à la nomination d'une commission chargée de délibérer sur la fondation d'un prix qui portera le nom des défunts.

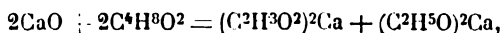
M. le secrétaire annonce que pour sujet du prix LUJENKOFF la section physico-mathématique de l'université de Saint-Petersbourg propose la question suivante : « *Recherches chimiques sur le naphte du Caucase.* » Les mémoires devront être remis avant le 15 janvier 1882.

M. LOUGUININE expose les résultats qu'il a obtenus dans la détermination de la chaleur de combustion du glycol et de la glycérine.

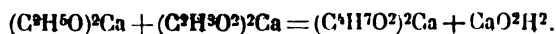
M. MENCHOUTKINE rend compte de ses recherches comparatives sur l'éthérification du glycol, de la glycérine, de l'érythrite et de la mannite.

M. WILM communique à la Société plusieurs observations qu'il a eu l'occasion de faire en étudiant la séparation des métaux qui accompagnent les minerais de platine, et particulièrement la séparation du palladium. Après avoir dissous le minerai dans l'eau régale, on précipite la majeure partie du platine par le chlorure ammonique, puis on élimine les autres métaux par le zinc. Le précipité ainsi obtenu est soumis à l'action de l'acide azotique et la solution neutre de l'azotate agitée avec du mercure (conformément à la méthode proposée par M. Bunsen, pour obtenir le palladium pur et pour séparer ce métal du cuivre). Ce précipité n'est point formé de palladium pur, mais d'un mélange de métaux appartenant au groupe du platine. En effet, grâce à l'extrême état de division dans lequel ils sont précipités par le zinc, ces métaux se dissolvent partiellement dans l'acide azotique (de densité 1,2 à 1,4), pour être reprécipités de leur solution neutre par le mercure, probablement sous la forme d'amalgame.

M. LUBAVINE annonce qu'en chauffant l'acétate d'éthyle avec la chaux jusqu'à 250-280°, en tubes scellés, on obtient principalement de l'acide butyrique. En réagissant sur l'acétate d'éthyle, la chaux donnerait naissance, selon l'auteur, à un acétate et à un éthylate :



substances dont la réaction mutuelle s'effectuerait d'après l'équation :



Le troisième fascicule du tome XII du *Journal de la Société chimique russe* contient, en outre les mémoires suivants :

1. *Sur l'Éthérification des acides monobasiques non saturés*, par M. MENCHOUTKINE.
2. *Faits pour servir à l'histoire de l'isomérisation des acides lactiques* (fin), par M. KLIMENKO.
3. *Sur les substances albuminoïdes* (premier mémoire), par M. DANILEVSKY.

SÉANCE DU 6/18 MARS 1880.

M. le secrétaire donne lecture d'une lettre de M. LOUGUININE, contenant l'offre d'une somme de 500 roubles une fois payés en vue de l'institution d'un prix destiné à honorer la mémoire de feu M. Sokoloff, le fondateur du premier journal de chimie russe. La Société vote des remerciements à M. Louguinine et procède à la nomination d'une commission qui s'occupera de l'institution et de la rédaction du prix Sokoloff.

Sur la proposition de M. MENDÉLÉEFF, la Société nomme une commission chargée de délibérer sur diverses questions relatives à l'industrie du pétrole en Russie.

M. GOULICHAMBAROFF présente quelques données sur l'état naturel et la répartition du pétrole dans la presqu'île d'Apchéron.

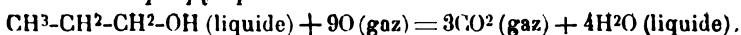
M. CHICHKOFF, expose une hypothèse relative à la formation des divers éléments au moyen de l'éther. Un ralentissement survenu dans la vitesse des vibrations de l'éther devait avoir pour conséquence, selon l'auteur, des agglomérations de particules d'éther constituant des masses plus ou moins grandes. Il considère les poids atomiques des éléments comme des grandeurs proportionnelles à celles de ces agglomérations, et signale la différence spéciale qui existe entre les valeurs des éléments appartenant à la série des corps électropositifs et les valeurs des éléments qui appartiennent à la série des corps électronégatifs.

M. CHICHKOFF indique ensuite de quelle manière il faut combiner différentes substances pour obtenir un liquide possédant les principales propriétés du lait. Il expose sous quelle forme ces divers corps, tels que matières grasses, substances albuminoïdes

et combinaisons minérales, entrent dans la constitution du lait et en quoi consistent les changements que subit ce liquide : 1° lorsqu'il commence à s'aigrir ; 2° lorsqu'il se caille ; 3° lorsqu'il y a formation de crème ; 4° lorsqu'il y a production de beurre.

M. LOUGUININE expose les premiers résultats de ses recherches sur les chaleurs de combustion de différentes combinaisons organiques.

1. *Alcool propylique normal.*



La combustion d'une molécule de cet alcool évaluée en grammes a dégagé : a) 480^{cal.},783 ; b) 483^{cal.},858 ; c) 480^{cal.},392, soit en moyenne 481^{cal.},671.

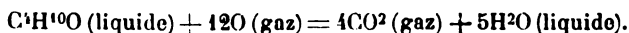
MM. Favre et Silbermann n'ont pas déterminé la chaleur de combustion de cet alcool, mais le tableau des chaleurs de combustion des alcools qu'ils ont calculé, renferme pour l'alcool propylique 481^{cal.},2, nombre très voisin des résultats fournis par l'expérience.

2. *Alcool isopropylique secondaire* : $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH(OH)}.$

La combustion de cet alcool a fourni : a) 478^{cal.},697 ; b) 480^{cal.},357, soit en moyenne 479^{cal.},527. Ce nombre diffère de moins de 1/2% de celui que fournit l'alcool normal. On doit en conclure qu'une isomérisie aussi délicate que celle qui existe entre les alcools primaires et les alcools secondaires exerce peu ou point d'influence sur la chaleur de formation de pareilles combinaisons. Cette conclusion ne serait en défaut que dans le cas où il existerait une différence sensible entre les chaleurs de vaporisation de ces alcools.

3. *Alcool isobutylique* : $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH-CH}_2\text{(OH)}.$

La chaleur dégagée par la combustion de cet alcool a été calculée d'après l'équation :



On a trouvé : a) 637^{cal.},743 ; b) 641^{cal.},450 ; c) 637^{cal.},482, ou en moyenne 638^{cal.},558 pour une molécule évaluée en grammes.

MM. Favre et Silbermann n'ont pas effectué la combustion de l'alcool butylique, mais, d'après le tableau qu'ils ont dressé, la

chaleur de combustion de ce corps est égale à 633^{cal} , 440, nombre qui diffère de moins de 1 % des données de l'expérience.

L'auteur s'occupe actuellement de la détermination des chaleurs de combustion des alcools amyliques primaires et de l'alcool amylique tertiaire.

M. le secrétaire donne lecture des mémoires suivants :

I. *Recherches sur les pétroles du commerce*, par M. OGLOBLINE.

Voici les conclusions de ce travail :

1. Le pétrole d'Amérique, quoique sa densité soit moindre que celle du pétrole du Caucase, renferme une plus forte proportion d'huiles lourdes ;

2. La température à laquelle les pétroles d'Amérique et du Caucase émettent des vapeurs inflammables est trop basse pour que leur emploi, à l'état brut, soit exempt de danger, car les réservoirs métalliques des lampes s'échauffent considérablement pendant la combustion de l'hydrocarbure ;

3. Le pétrole du Caucase, eu égard à la dépense et à l'intensité lumineuse, brûle mieux dans les lampes à bec aplati que dans celles à bec rond ; c'est le contraire qui a lieu pour le pétrole américain. L'éclairage par le pétrole du Caucase revient meilleur marché que par celui d'Amérique, quel que soit le système de lampe que l'on adopte ;

4. Dans la combustion du pétrole américain, la hauteur à laquelle le liquide doit être aspiré dans la mèche exerce une influence beaucoup plus marquée sur l'intensité lumineuse que dans le cas du pétrole du Caucase ;

5. Le lavage du pétrole du Caucase n'est pas plus difficile que celui du pétrole américain.

II. *Sur la décomposition de l'eau oxygénée en présence des alcalis et des terres alcalines*, par M. SCHOENÉ. — L'auteur considère comme peu probable l'hypothèse de M. Berthelot relative à la transformation de $\text{BaO}^2\text{H}^2\text{O}$ en $\text{Ba}(\text{OH})^2$, lors de la décomposition de H^2O^2 en présence de $\text{Ba}(\text{OH})^2$. En effet, la combinaison $\text{BaO}^2\text{H}^2\text{O}$ se trouvant en présence de l'eau oxygénée libre doit former de nouveau le composé $\text{BaO}^2\text{H}^2\text{O}^2$. De plus, la décomposition de $\text{BaO}^2\text{H}^2\text{O}$ par l'eau en $\text{Ba}(\text{OH})^2$ s'effectue pendant des années, tandis que celle de l'eau oxygénée est complète au bout de quelques heures.

Selon l'auteur, la théorie de M. Berthelot est incomplète, parce qu'elle laisse inexpliqué un phénomène qui accompagne toujours

la décomposition spontanée des combinaisons doubles $\text{BaO}^2\text{H}^2\text{O}^2$, $\text{Na}^2\text{O}^22\text{H}^2\text{O}^2$ et $\text{K}^2\text{O}^22\text{H}^2\text{O}^2$, à savoir la *coloration jaune* qui commence, augmente, diminue en même temps que le dégagement de l'oxygène et cesse au moment où il ne reste que le bioxyde libre. Le produit de la décomposition spontanée de la combinaison $\text{K}^2\text{O}^22\text{H}^2\text{O}^2$ renferme un oxyde supérieur, le quadroxide, comme le montre sa composition $4(\text{KHO} + \text{H}^2\text{O}) + \text{K}^2\text{O}^4$. Lorsque cette combinaison jaune est décomposée par l'eau, il se dégage 2 atomes d'oxygène, et il reste la combinaison K^2O^2 , qui n'est plus colorée.

L'auteur admet que cette formation de peroxydes métalliques (tritoxides, quadroxides et peut-être pentoxides, qui constituent des combinaisons analogues aux polysulfures), joue un rôle essentiel dans la décomposition (catalyse) de l'eau oxygénée en présence des alcalis et des terres alcalines.

III. *Action de l'eau oxygénée sur l'iodure de potassium*, par M. SCHOENE. — Cette note est provoquée par la phrase suivante contenue dans le mémoire de M. Berthelot *sur la chaleur de formation de l'acide persulfurique* (t. 33, p. 249) : « Entre l'eau oxygénée absolument pure et l'iodure de potassium rigoureusement neutre, il ne s'exerce guère d'action, et l'on peut mettre en doute si la très légère coloration qui se produit peu à peu ne serait pas attribuable au concours de l'acide carbonique de l'air, ou à celui des matériaux des vases de verre. »

M. Schoene soutient que les causes de la mise en liberté de l'iode, signalées par M. Berthelot, se trouvent réfutées non seulement par les recherches de M. Schmidt, professeur à Dorpat, mais encore par les expériences publiées par lui-même dans un mémoire très détaillé (1) traitant de l'action de l'iodure de potassium sur l'eau oxygénée.

Pour se convaincre de la réalité de cette action il suffit, dit l'auteur, de faire l'expérience suivante. On commence par préparer une solution très concentrée d'iodure de potassium rigoureusement neutre et pur dans l'eau absolument pure (M. Schoene employait pour ses expériences de l'eau purifiée d'après la méthode de M. Stas et en outre au moyen de l'ozone). Cette dissolution est mélangée avec une solution d'eau oxygénée assez concentrée, absolument pure et surtout exempte d'acide carbo-

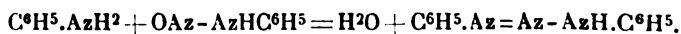
(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 195, p. 228-252.

nique. 100^{cc} du mélange doivent contenir au moins 25 grammes d'iodure de potassium et 1 gramme d'eau oxygénée. On peut à volonté effectuer le mélange dans des vases en verre, en porcelaine ou en platine, soit ouverts, soit fermés ; dans tous les cas, il se manifeste immédiatement et non pas peu à peu : 1° un dégagement énergétique (presque tumultueux) d'oxygène ; 2° une coloration jaune du liquide (peu intense il est vrai) ou une coloration bleu intense après addition d'empois d'amidon ; 3° une réaction alcaline du liquide, alors même que l'eau oxygénée employée présentait une réaction faiblement acide.

Dans le mémoire précédemment mentionné, l'auteur donne l'interprétation détaillée de tous les phénomènes qui accompagnent cette réaction, à l'exception des phénomènes thermiques. Il ne trouve rien à retrancher à cette explication et termine en exprimant le vœu de la voir compléter, au point de vue des phénomènes thermiques, par l'illustre auteur de l'*Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*.

IV. Sur les combinaisons diazoïques, par M. ALEXEJEFF.

1^{re} note. *Sur la structure des combinaisons diazoïques.* — Les expériences de MM. Baeyer, Ladenburg et Fischer ont montré que, toutes les fois que le groupe AzO se trouve en présence du groupe AzH³, il y a formation du groupe Az=Az, avec élimination d'une molécule d'eau. C'est pour cette raison, selon l'auteur, qu'en faisant réagir l'acide azoteux sur l'aniline, on n'obtient jamais de nitrosoaniline, puisque cette dernière, réagissant au moment même de sa formation sur l'aniline non encore attaquée par l'acide, donne naissance à du diazoamidobenzol :



D'après cela, il faut envisager le diazoamidobenzol comme le premier terme de la réaction, tandis que les sels de diazobenzol, contrairement à l'opinion reçue jusqu'à ce jour, devront être considérés comme des produits de transformation du diazoamidobenzol. Si l'on adopte cette manière de voir de l'auteur, la formation des combinaisons diazoïques présente la plus grande analogie avec celle des composés azoïques. Les recherches de M. Fischer, ayant établi que la nature des groupes contenus dans les combinaisons azoïques exerce une grande influence sur leur stabilité, l'auteur, qui avait primitivement adopté l'opinion de

M. Strecker, sur la constitution des composés diazoïques, se trouve amené à reconnaître qu'il n'est pas possible désormais de séparer les combinaisons diazoïques des combinaisons azoïques et que dans les unes comme dans les autres il faut admettre la présence du groupe $Az = Az$. La formation des deux classes de corps présenterait donc la plus grande analogie.

2^e note. *Sur la préparation de l'azobenzide*. — L'auteur soutient que son procédé de préparation de l'azobenzide par l'action de la poudre de zinc sur la nitrobenzine est plus simple et plus avantageux que la méthode proposée par MM. Schmidt et Schultz (*Bull. Soc. chim.*, t. 32, p. 531).

Le quatrième fascicule du tome XII du *Journal de la Société chimique russe* contient, en outre, les mémoires suivants :

V. *Analyse de l'eau de la Néva*, par M. ULICH.

VI. *Action de la chaux sur l'acétate d'éthyle*, par M. LUBAVINE.

VII. *Sur les substances albuminoïdes (fin)*, par M. DANILEWSKY.

VIII. *Appareils automatiques pour le lavage des précipités*, par M. ANDRÉEFF.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur le poids atomique du tellure ; par M. W.-L. WILLS (1).

Pour purifier le tellure brut, l'auteur fond celui-ci avec 3 fois son poids de CO^3Na^2 et autant de soufre, reprend la masse fondue par l'eau et précipite la solution filtrée par l'acide acétique.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 202, p. 242 à 250.

Le précipité est principalement formé de bisulfure de tellure. Ce sulfure presque noir est alors attaqué par l'acide azotique qui le dissout en séparant du soufre. On évapore la solution à sec, et après avoir chassé le reste de l'acide azotique en chauffant le résidu ($\text{TeO}^2 + \text{soufre}$) avec un peu de HCl , on le redissout dans HCl concentré. La solution d'un jaune foncé, filtrée et concentrée, est ensuite additionnée de sulfite de sodium, qui précipite le tellure, ainsi que le sélénium. Pour priver le tellure du sélénium et du soufre qui l'accompagnent encore, on le fond avec du cyanure de potassium dans un creuset traversé par un courant de gaz d'éclairage, que l'on continue à faire passer jusqu'à complet refroidissement. Le sélénium et le soufre sont convertis en sélénio-cyanate et sulfo-cyanate de potassium et le tellure en tellure de potassium. En reprenant par l'eau la masse fondue, on obtient une solution rouge qui, au contact de l'air, abandonne peu à peu tout le tellure, partie amorphe, partie en longues aiguilles. Enfin on distille ce tellure, lavé et séché, dans un courant d'hydrogène pur. Pour la détermination du poids atomique, la fusion avec CyK a été effectuée une seconde fois.

Pour établir le poids atomique du tellure, l'auteur l'a transformé en TeO^2 , qui a été chauffé jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids. La moyenne de 5 déterminations a conduit au chiffre 127,80 ($\text{O} = 15,96$). L'oxydation du tellure par l'eau régale a conduit au nombre moyen 127,99 (4 déterminations). Enfin l'analyse du tellurobromure de potassium, qui a aussi servi à de Hauer, a conduit au poids atomique 126,83. Ces nombres sont sensiblement d'accord avec ceux trouvés par Berzélius (127,955), et de Hauer 127,74. Ils sont contraires à l'opinion de M. Mendéléeff qui place le tellure, avec le poids atomique 125, entre l'antimoine (122) et l'iode (126,53).

ED. W.

Action du chlore sur l'iode ; par M. J.-B. HANNAY (1).

Le trichlorure d'iode solide, soumis à l'action du chlore sous pression, donne un liquide coloré en rouge, très instable dont l'analyse correspond presque exactement à la formule ICl_3 .

G. S.

(1) *Journal of the chemical Society*, t. 35, p. 169; 1879.

Sur l'hydrogène boré ; par M. F. JONES (1).

Le magnésium en poudre réagit au rouge sur l'anhydride borique. On obtient du borure de magnésium Bo^2Mg^3 , et, si l'anhydride borique est en excès, du bore amorphe.

Le borure, traité par l'acide chlorhydrique, donne un gaz brûlant avec une flamme verte et présentant une odeur analogue à celle de l'hydrogène phosphoré. Cet *hydrogène boré* précipite en brun les solutions argentiques ; il est décomposé à la température rouge.

G. S.

Sur la réduction du gaz carbonique par l'oxyde stanneux au rouge ; par M. A. WAGNER (2).

L'oxyde stanneux possède la propriété de réduire au rouge vif le gaz carbonique sec et de le transformer en oxyde de carbone ; cette réduction est assez rapide pour que l'auteur ait pu recueillir 100^{cc} d'oxyde de carbone en faisant passer le gaz carbonique pendant 20 minutes sur une colonne d'oxyde stanneux de 12 centimètres, placée dans un tube à combustion.

Un mélange de chlorure ferreux et de carbonate sodique anhydre, chauffé au rouge dans un courant de gaz carbonique sec, fournit également de l'oxyde de carbone.

A. H.

Sur les phosphates de lithium ; par M. G. MERLING (3).

Métaphosphate de lithium PO^3Li . On dissout du carbonate de lithium dans l'acide phosphorique ($2\text{CO}^3\text{Li}^2$ pour $6\text{PO}^3\text{H}^3$) et l'on évapore la solution ; dès que la température a atteint 130°, le liquide laisse séparer un sel cristallisé, mélange d'ortho- et de pyrophosphate qui disparaît de nouveau à une température plus élevée.

Lorsque l'acide métaphosphorique en excès commence à s'évaporer, la masse fondue se transforme en une bouillie de cristaux. On laisse refroidir et l'on épuise la masse à plusieurs reprises

(1) *Journal of the chemical Society*, t. 35, p. 41; 1879.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 18, p. 539.

(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 18, 563.

par l'eau bouillante, ce qui laisse le métaphosphate de lithium à l'état insoluble. C'est une poudre formée de tables microscopiques, insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'acide acétique, très soluble dans les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique et phosphorique. Densité = 2,461. Ce sel fond au rouge commençant et se fige, par le refroidissement, en un verre hygrométrique, soluble dans l'eau.

Pyrophosphate de lithium $P^2O^7Li^4 + 2H^2O$. On l'obtient en dissolvant dans l'acide acétique le pyrophosphate sodico-lithique de Kraut ($P^2O^7^3Na^2Li^4$), et précipitant la solution par l'alcool; le précipité extrêmement volumineux qui se forme est lavé à l'alcool et séché dans l'air sec. Il retient 2 molécules d'eau, dont il perd une à 100° et la seconde au rouge.

A. H.

Sur les vanadates de magnésium; par MM. S. SUGUIRA et H. BAKER (1).

Lorsqu'on fait bouillir l'acide vanadique avec de l'eau et de la magnésie, on obtient une solution qui abandonne par l'évaporation une masse non cristalline, sans composition fixe. Si l'on ajoute à la solution un excès d'acide acétique, elle se colore en rouge brun et fournit alors par l'évaporation deux espèces de cristaux, les uns d'un jaune brun foncé, les autres de la couleur du dichromate de potassium.

Les cristaux bruns ont pour composition $3MgO.5Va^2O^5 + 28H^2O$; ce sont des prismes courts, du type dissymétrique. Rapport des axes 1,000 : 1,003 : 1,012; inclinaisons 104°20', 89°24' et 82°22'. Densité. = 2,199. Les cristaux rouges ont la même composition et appartiennent au même système, mais affectent une forme très différente. Rapport des axes 1,000 : 1,261 : 0,8525. Angles 93°35', 101°30' et 166°55'. Voir la note originale pour la description détaillée de ces cristaux.

ED. W.

Sur quelques nouveaux sels basiques formés par le sulfure de mercure; par M. W. SPRING (2).

Lorsqu'on verse de l'acide tétrathionique dans une solution de nitrate mercurieux, on obtient un précipité floconneux amorphe.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 202, p. 250.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 199, p. 116.

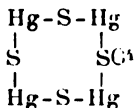
qui a été observé pour la première fois par M. Wackenroder, mais qui n'a pas été analysé. Le précipité ainsi obtenu est très difficile à filtrer et à laver. Il n'en est pas de même de celui qu'on obtient en versant le nitrate mercureux dans l'acide tétrathionique en excès ; c'est alors un précipité ressemblant au sulfure de cadmium et se déposant facilement. Ce précipité a pour composition $\text{Hg}^4\text{S}^3\text{O}^4$, mais il constitue un mélange de soufre et d'un composé $\text{Hg}^4\text{S}^4\text{O}^4$; on peut en effet lui enlever le cinquième de son soufre par le sulfure de carbone.

La réaction a toujours lieu entre une molécule d'azotate mercureux et une molécule d'acide tétrathionique, de sorte que le mélange $\text{Hg}^4\text{S}^4\text{O}^4 + \text{S}$ résulte de la décomposition de tétrathionate mercureux d'abord formé ; l'auteur représente cette décomposition par l'équation :



Le composé $\text{Hg}^4\text{S}^4\text{O}^4$, que l'auteur nomme *sulfate trithiobasique de mercure*, et qui peut être formulé $\text{SO}^4\text{Hg}.3\text{HgS}$, est inaltérable à 120° à moins qu'il ne renferme des traces d'acide tétrathionique en excès, auquel cas il est converti en sulfure de mercure. Dans ce cas aussi, il est impressionné par la lumière. Densité à $20^\circ = 6,4159$.

Le sulfate trithiobasique de mercure est soluble dans l'eau régale et dans l'acide tétrathionique concentré. L'acide nitrique le convertit à 100° en un corps blanc, le *trisulfate monothiobasique* $3\text{SO}^4\text{Hg}. \text{HgS}$. Le nitrate de baryte le dédouble à l'ébullition en $3\text{HgS} + \text{SO}^4\text{Ba}$, plus nitrate de mercure. L'eau bouillante le décompose en produisant de l'acide sulfurique libre et l'oxysulfure $\text{HgO}.3\text{HgS}$; ce corps dégage H^2S lorsqu'on le fait bouillir avec HCl , ce qui n'a pas lieu avec le sulfure de mercure. L'auteur assigne au sulfate trithiobasique de mercure la formule de structure :



Il développe, à la fin de son mémoire, des formules analogues pour les autres composés basiques, sulfurés ou oxygénés du mercure.

Dans un autre mémoire (1), que nous devons nous borner à signaler, le même auteur met en doute l'existence de l'*acide pentathionique*. Il pense que cet acide a été confondu, par les divers auteurs qui s'en sont occupés, avec l'acide tétrathionique. Cette opinion a été combattue par M. F. Kessler (2), un des savants cités par M. Spring.

ED. W.

CHIMIE ORGANIQUE.

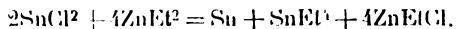
Action du couple zinc-cuivre sur les matières organiques :
par MM. GLADSTONE et TRIBE (3).

Le couple zinc-cuivre réagit faiblement sur l'iodure de méthyle à l'ébullition, mais à la température ordinaire même, l'action se complète en 30 ou 40 jours. Il se forme exclusivement de l'iodométhylure de zinc cristallisé $\text{Zn} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{I} \end{smallmatrix} \right.$, corps qui, chauffé doucement, donne sans fusion préalable de l'iodure de zinc et du zinc-méthyle. On peut obtenir jusqu'à 99 % de la quantité théorique.

G. S.

Sur le stannéthyle ; par MM. FRANKLAND et AWBREY LAWRENCE (4).

On obtient facilement le stannéthyle en faisant agir le zinc-éthyle sur le chlorure stanneux coulé en plaques et concassé; on refroidit la cornue où se fait l'opération, et on arrête celle-ci lorsque le mélange, pris au bout d'une baguette, ne fume plus. On distille et on verse le produit dans l'eau. L'huile dense qui se sépare est lavée à l'eau, séchée au chlorure de calcium et rectifiée : c'est le *stannéthyle*.



(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 199, p. 97.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 200, p. 256.

(3) *Journal of the chemical Society*, t. 35, p. 107; 1879.

(4) *Journal of the chemical Society*, t. 35, p. 130; 1879.

L'aluminium, le sodium, le magnésium, l'acétone, l'oxalate d'éthyle n'agissent pas sur le stannéthyle, même à 180°. A la température ordinaire, les gaz suivants n'agissent pas non plus : AzH_3 , CO_2 , CO , C^2Az^2 , AzO , O (à moins qu'on ne prolonge le contact pendant plusieurs mois), H_2S .

L'anhydride sulfureux est absorbé, au bout de quelques semaines, par le stannéthyle ; si l'oxygène est présent, il se forme un liquide huileux, qui est l'éthylsulfonate de stannotriéthyle $\text{SO}^2\text{Et}(\text{SnEt}^3\text{O})$ et un composé cristallin, qui est le sulfate de stannotriéthyle $\text{SO}^2(\text{SnEt}^3\text{O})^2$.

G. S.

Sur le plomb-tétréthyle ; par MM. FRANKLAND et AWBREY LAWRENCE (1).

On obtient facilement le plomb-tétréthyle, en distillant avec de l'eau le produit de l'action du zinc-éthyle sur le chlorure de plomb. Ce liquide n'est pas altéré à la température ordinaire par les gaz suivants : AzH_3 , CO_2 , CO , C^2Az^2 , AzO , O , H_2S . Il absorbe rapidement l'anhydride sulfureux et donne un corps solide blanc, qui est composé de diéthylsulfone SO^2Et^2 et d'éthylsulfinat plombique $\begin{smallmatrix} \text{SOEt} \\ \text{SOEt} \end{smallmatrix} (\text{PbO}^2)$. Il ne se forme pas de bases organométalliques dans les réactions, comme cela arrive avec le stannéthyle. La réaction est donc celle-ci :



G. S.

Sur l'heptane du pinus sabiniana ; par M. THORPE (2).

On a appelé *abiétène*, un hydrocarbure qui se produit dans la distillation des exsudations térébenthineuses du *pinus sabiniana* de Californie ; c'est, d'après M. Thorpe, l'heptane normal. Il bout à 98°,43. Sa densité de vapeur correspond à la formule C_7H_{16} (49,9 théorie ; 50,4 expérience). Sa densité à zéro (celle de l'eau étant 1 à cette température), est 0,70057 ; à son point d'ébullition, elle est de 0,61393. Son indice de réfraction pour $D = 1,3879$; son

(1) *Journal of the chemical Society*, t. 35, p. 244 ; 1879.

(2) *Journal of the chemical Society*, t. 35, p. 207 ; 1879.

énergie réfractive moléculaire est donc 56,4; elle serait de 55,8 d'après les règles de Landolf. Il possède un faible pouvoir rotatoire (+6°9' pour une longueur de 20 centimètres), qu'il ne perd pas par le contact prolongé avec les acides nitrique et sulfurique concentrés. L'auteur pense cependant que le corps pur est inactif; mais alors il faudrait corriger les constantes ci-dessus.

Le coefficient de viscosité η de l'heptane du *pinus sabiniana* est 0,004233 à +15°31 et 0,002554, au point d'ébullition; sa tension superficielle est la plus petite de tous les liquides connus, elle est en unités CGS de 22,19; son angle de capillarité est de 167°.

G. S.

Synthèse du cumène : par M. Ad. LIEBERMANN (1).

L'auteur a fait réagir le zinc-méthyle sur le chlorure de benzyldène. Le produit brut de la réaction bouillait à 151-156°. Après avoir chauffé avec du sodium le composé ainsi obtenu, l'auteur a remarqué que le point d'ébullition ne variait plus et était exactement situé à 152°5-153°. Le poids spécifique du liquide s'est trouvé à 17°5 de 0,86576; l'analyse a conduit à la formule :



L'auteur a soumis ce composé à différentes réactions qui lui ont démontré son identité complète avec le cumène.

D'après cela, le cumène est bien de l'isopropylbenzine, comme la plupart des chimistes l'avaient admis sans preuve certaine.

W. G.

Sur les dérivés de l'isodurool; par M. Max BIELEFELDT (2).

L'isodurool a été préparé en chauffant vers 180° un mélange de 25 grammes de bromomésitylène et de 40 grammes d'iodure de méthyle avec 14 grammes de sodium (t. 25, p. 33). Il distille à 195-197°.

Acide isodurool-sulfonique. — On agite l'isodurool avec deux fois son volume d'acide sulfurique fumant, en chauffant de temps à autre au bain-marie. L'acide sulfoné libre, séparé de son sel de plomb par H^2S , cristallise par concentration sur l'acide sulfu-

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 45.

(2) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 198, p. 380.

rique en lames ou en tables déliquescentes, fusibles vers 100° dans leur eau de cristallisation. Les cristaux brunissent lorsqu'on cherche à les déshydrater et leur composition n'a pu être établie. Quelques-uns de ses sels (Ba, Pb, Cu) s'altèrent déjà à 120-130°, d'autres peuvent être chauffés à 150° (sels de K, Ca, Sr, Co); le sel de sodium est inaltérable à 180°.

Le sel de plomb $[C^6H(CH^3)_4SO^3]^2Pb + 3H^2O$ cristallise en larges aiguilles nacrées. Le sel de cuivre forme des aiguilles anhydres, d'un vert-bleu pâle. Le sel d'argent cristallise en petites tables rhombiques, dures et transparentes. Le sel de baryum est en aiguilles agglomérées anhydres; le sel de strontium, avec $9H^2O$, est en lamelles nacrées. Le sel de calcium renferme $3H^2O$ et forme des faisceaux d'aiguilles. Le sel de cobalt cristallise en petites tables rouges, quadrangulaires, brillantes, renfermant $7\frac{1}{2}H^2O$.

Le sel de potassium $C^6H(CH^3)_4SO^3OK + H^2O$ cristallise en longues aiguilles réunies en agrégations lamellaires nacrées. Le sel de sodium contient $\frac{1}{2}H^2O$ et se présente en tables rhombiques brillantes.

Acides isoduryliques. — L'isodurol est converti en deux acides triméthylbenzoïques par une ébullition prolongée avec l'acide azotique étendu (au quart environ). Ces acides sont isomériques avec l'acide durylique décrit par M. Jannasch (t. 15, p. 133). Ces deux isomères, les *acides isoduryliques* α et β , se forment en quantités à peu près égales.

L'acide α , qui n'est que peu soluble dans l'eau bouillante, fond à 215° et se sublime en longues aiguilles brillantes. Il cristallise en aiguilles microscopiques de sa solution aqueuse bouillante; sa solution alcoolique l'abandonne en cristaux prismatiques compactes et sa solution étherée en gros cristaux clinorhombiques limpides et très réfringents.

Le sel de calcium $(C^{10}H^{11}O^2)^2Ca + 5H^2O$ cristallise en fines aiguilles groupées concentriquement. Le sel de baryum renferme $4H^2O$. Ces sels sont assez solubles dans l'eau. ED. W.

Sur les dérivés de l'anéthol : par M. F. LANDOLPH (1).

Dans un mémoire antérieur (t. 26, p. 388), l'auteur exprime l'idée qu'il faudrait doubler la formule de l'anéthol; il se basait

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 13, p. 144.

sur la formation d'un carbure $C^{12}H^{22}$ par l'action de l'acide iodhydrique sur l'anéthol à 260° . Depuis M. Perkins a montré que l'acide méthylpara-oxyphénylcrotonique fournit, par distillation, de l'anéthol en perdant du gaz carbonique. Ce fait établit la constitution de l'anéthol.

L'anéthol est de l'allylanisol.

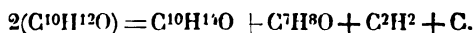
M. Landolph rectifie ses indications précédentes (t. 25, p. 207; t. 26, p. 305, 388; t. 30, p. 517), pour les faire concorder avec la formule $C^{10}H^{12}O$.

En outre, il corrige quelques formules fausses.

Ces formules deviennent :

I. $C^{10}H^{14}O$ au lieu de $C^{11}H^{16}O$ pour le *dihydrure d'anéthol* (t. 30, p. 517). Cet hydrure bout à 220° , et paraît être du propylanisol $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \diagdown \\ C^3H^7 \end{smallmatrix}$.

Il se forme d'après l'équation suivante :



II. $C^{10}H^{18}O$ au lieu de $C^9H^{16}O$ pour l'*hexahydrure d'anéthol* ou *bornéol d'anéthol* qui se forme par l'action de la potasse alcoolique sur le camphre d'anéthol (t. 26, p. 305). Ce corps aurait la constitution $C^6H^8 \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \diagdown \\ C^3H^7 \end{smallmatrix}$.

Les formules données pour le camphre anisique et pour les produits de condensation de l'anéthol par l'action de la potasse alcoolique restent telles qu'elles ont été indiquées (t. 25, p. 207).

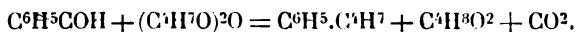
M. W.

Action de l'anhydride isobutyrique sur les aldéhydes aromatiques ; par M. W.-H. PERKIN (1).

On chauffe, dans une cornue jusqu'à 80° , 20 grammes d'hydrure de benzoyle avec 30 grammes d'anhydride isobutyrique et 15 grammes d'isobutyrate de sodium : il se dégage de l'acide carbonique. On distille ensuite ce qui reste dans la cornue dans un courant de vapeur d'eau, on lave le produit huileux avec un alcali et on le distille sur de la potasse et enfin sur du sodium.

(1) *Journal of the chemical Society*, t. 35, p. 136; 1879.

C'est un hydrocarbure *isomérique* avec celui que fournit l'acide phénylangélique et que l'auteur avait appelé buténylbenzine. Celui-ci est donc la *β-buténylbenzine*; elle bout à 184-186° et donne par oxydation les acides acétique et benzoïque. Voici l'équation d'après laquelle il prend naissance :



L'auteur décrit le dibromure correspondant, la bromo-*β*-buténylbenzine et le dibromure de ce dernier corps.

Une réaction analogue donne, en partant de l'aldéhyde cuminique, de l'*isopropyl-β-buténylbenzine* $\text{C}^6\text{H}_5(\text{C}^3\text{H}_7)(\text{C}^4\text{H}_7)$, bouillant à 234-235°.

L'aldéhyde cinnamique fournit du *buténylcinnamène*, bouillant à 245-248°. Ce carbure s'oxyde rapidement à l'air en devenant visqueux. Il est altéré profondément par l'acide sulfurique et vraisemblablement polymérisé.

En chauffant avec un excès d'anhydride isobutyrique l'hydrure de salicyle (ou avec moins d'avantage son dérivé sodique), on obtient une huile qu'on lave avec la potasse étendue en évitant un trop grand excès. Cette huile, qui est constituée principalement par les dérivés isobutyriques de l'*orthobuténylphénol*, que nous allons décrire, est séparée après l'addition d'un peu d'éther, saponifiée par la potasse alcoolique et traitée, après distillation de l'alcool, par l'acide chlorhydrique en excès. On obtient un liquide huileux qui, lavé à l'ammoniaque faible et séché, distille jusqu'à 250°; ce qui passe à 223-225° est l'*orthobuténylphénol* $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{C}^4\text{H}_7 \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$. L'auteur donne plusieurs réactions de ce phénol,

entre autres celle-ci : lorsqu'on le mêle avec du chloroforme et de la potasse caustique, il s'échauffe légèrement et devient rose; chauffe-t-on légèrement, une réaction très vive se manifeste, le liquide bout et devient successivement pourpre, rouge sale et enfin orange.

L'aldéhyde paroxybenzoïque donne avec l'anhydride isobutyrique du *parabuténylphénol* bouillant à 230-235°; l'aldéhyde anisique donne du *β-parabuténylanisol*.

D'après la manière la plus simple d'interpréter ces réactions, (par exemple pour le cas de la buténylbenzine, formation de l'acide $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH=CH-CO}^2\text{H}$ et prélèvement de CO^2), on



arrive précisément à la même formule que pour les dérivés de l'acide butyrique lui-même ; or, les produits ne sont pas identiques.

L'auteur suppose donc que l'atome d'hydrogène du groupe CO^2H se transporte dans la molécule et vient s'unir au groupe CH qui est attaché au noyau. La formule de la β -buténylbenzine serait ainsi :



G. S.

Sur une nouvelle base : par M. Ed.-F. SMITH (1).

ACTION DE L'ANILINE SUR $\text{C}^{21}\text{Cl}^{26}$.

En préparant différents dérivés chlorés du toluène, l'auteur a obtenu un corps de la formule $\text{C}^{21}\text{Cl}^{26}$, qui cristallise en prismes incolores, fusibles à 152-153°.

Ce corps finement pulvérisé et chauffé en tubes scellés pendant 6-8 heures à 180°, avec un excès d'aniline, produit une masse rougeâtre que l'on distille avec la vapeur d'eau pour chasser l'aniline. La nouvelle base est très soluble dans l'eau ainsi que dans tous les dissolvants. Elle cristallise de sa solution aqueuse en larges feuillets qui charbonnent à 225° et fondent à 230°. Chauffée avec une solution aqueuse d'acide chromique, cette base forme un précipité brun qui se dissout dans l'alcool en produisant une coloration rouge intense.

La base primitive donne des sels bien caractérisés avec les acides.

Chlorhydrate. — Grandes aiguilles incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool, ne cristallisant que dans un mélange réfrigérant.

J. R.

Sur quelques dérivés de l'ortho- et de la para-toluidine :

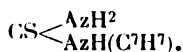
par M. G. STAATS (2).

L'auteur a préparé l'*orthocrésylsulfo-urée* par l'action de l'ammoniaque sur le sulfocyanate d'orthocrésyle. Cette urée fond

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 33.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 135.

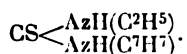
à 155°, est facilement soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, très peu soluble dans l'éther. Elle a pour formule



La *paracrésylsulfo-urée* se prépare d'une façon analogue. Elle présente les mêmes propriétés, mais fond à 182° et cristallise en aiguilles à la fois plus courtes et plus épaisses.

L'action de l'éthylamine sur ces deux urées a donné les corps suivants :

1° *Orthocrésyléthylsulfo-urée*



Ce composé fond à 83-84°. Il se dissout dans l'alcool, qui le laisse déposer sous la forme de grands et beaux prismes, légèrement jaunâtres, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'éther.

2° *Paracrésyléthylsulfo-urée*. — Ce dérivé cristallise en petites paillettes solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, presque insolubles dans l'eau froide.

L'action de l'aniline a donné :

1° L'*orthocrésylphénylsulfo-urée*, fondant à 139°, cristallisant en longues aiguilles, très peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'éther et dans l'alcool ;

2° La *paracrésylphénylsulfo-urée*, qui fond à 136-137°, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'éther, soluble en toutes proportions dans l'alcool.

En traitant par l'eau bouillante, pendant 15 à 20 minutes, le monochloracétate d'orthotoluidine, il se forme de grandes quantités d'*orthocrésylglycocolle*



Ce composé fond à 149-150° lorsqu'il est bien pur. Traité par les solutions des divers sels métalliques, il donne de beaux précipités, les uns colorés, les autres incolores.

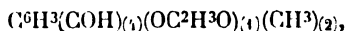
Le *paracrésylglycocolle* fond à 166-168° et cristallise en aiguilles d'un jaune paille, tandis que le composé ortho forme des cristaux blancs allongés, souvent légèrement teintés de jaune ou de rose.

D'après Schwebel on obtient facilement le paracrésylglyco-

colle en faisant réagir 2 molécules de paratoluidine sur 1 molécule d'acide monochloracétique, et en maintenant à l'ébullition pendant plusieurs heures. On voit donc que l'orthocrésylglycolle se forme beaucoup plus rapidement.

L'auteur a également préparé l'*orthocrésyluréthane* par l'action de l'éther chloroxycarbonique sur l'orthotoluidine, et le *cyanate d'orthocrésyle* en traitant l'uréthane correspondante par l'anhydride phosphorique.

Il décrit finalement une combinaison à laquelle il assigne la formule

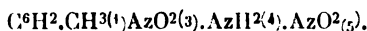


et qu'il appelle aldéhyde *acéto-orthohomo-paroxybenzoïque*. Cette combinaison fond à 39-40°, cristallise en fines aiguilles et se dissout facilement dans l'alcool faible et dans l'éther. w. α.

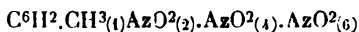
Sur la paratoluidine : par M. F. BEILSTEIN (1).

MM. Beilstein et Kuhlberg, en nitrant la para-acétoluide $C^6H^7.AzH(C^2H^3O)$, ont préparé un dérivé dinitré qui par la saponification leur a fourni une dinitrotoluidine fusible à 166°. M. Tiemann obtenait, presque en même temps, une dinitrotoluidine fusible à 168° dérivant du dinitrotoluène. Ces deux dinitrotoluidines avaient été considérées comme identiques jusqu'à l'apparition du travail de M. Friederici (*Bull. soc. chim.*, t. 33, p. 459).

En nitrant la paratoluidine, il se forme tout d'abord de la métanitroparatoluidine, $C^6H^3.CH^3_{(1)}.AzO^2_{(3)}.AzH^2_{(4)}$ et comme un second groupe AzO^2 introduit dans la molécule y occupe, comme le premier, la position méta, la constitution de la dinitrotoluidine obtenue en nitrant la paratoluidine ne peut être exprimée que par la formule :



On peut, suivant le même principe, déduire la formule du trinitrotoluène

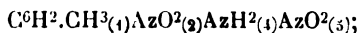


de celle du dinitrotoluène



(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 242.

Si l'on admet que la réduction du trinitrotoluène se fait comme celle du dinitrotoluène, c'est-à-dire que la réduction porte en premier lieu sur le groupe AzO^2 occupant la position para, la formule de cette dinitrotoluidine serait :



et si même cette hypothèse ne semblait pas fondée, on ne pourrait pas conclure à l'identité des deux dinitrotoluidines, puisque les trois atomes d'azote sont voisins dans la dinitrotoluidine dérivant de la paratoluidine, tandis qu'ils sont symétriques dans la dinitrotoluidine dérivant du trinitrotoluène.

Les propriétés physiques de ces deux dinitrotoluidines se rapprochent beaucoup ; il est nécessaire d'employer l'oxydation pour établir une différence.

Préparation de la dinitro-paratoluidine symétrique. — La méthode de M. Tiemann donne des rendements peu satisfaisants ; il vaut mieux mélanger 1 partie de trinitrotoluène avec 2 parties d'alcool, puis ajouter peu à peu la quantité théorique d'hydrogène sulfuré (3 moléc.), sous la forme d'une solution aqueuse concentrée de sulfhydrate d'ammoniaque (AzH^4)HS : on agit après chaque addition de sulfhydrate, on laisse reposer un instant et on précipite par l'eau. Après avoir filtré et lavé le précipité, on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique étendu (densité 1.05) aussi longtemps que l'ammoniaque produit encore un précipité. Les eaux-mères sont précipitées finalement par l'ammoniaque ; le précipité, lavé et séché, est dissous dans le chloroforme. On distille le chloroforme et on fait cristalliser le résidu dans l'acide acétique à 50 % ou dans l'acide chlorhydrique d'une densité de 1.055.

La dinitrotoluidine symétrique cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles, fusibles à 166,5—168° ; elle est très soluble dans l'alcool, l'acide acétique à 50 %, la benzine et le chloroforme, très peu soluble dans l'eau chaude et le sulfure de carbone, et presque insoluble dans la ligroïne.

Comme M. Friederici l'a montré l'acide chromique oxyde la métadinitroparatoluidine en donnant de l'acide dinitroparamido-benzoïque (acide chrysanisique) $\text{C}^6\text{H}^2.\text{CO}^2\text{H}_{(1)}\text{AzO}^2_{(3)}\text{AzH}^2_{(4)}\text{AzO}^2_{(5)}$, ce qui établit définitivement la constitution de cette dinitrotoluidine.

Le mélange de dichromate de potassium et d'acide sulfurique

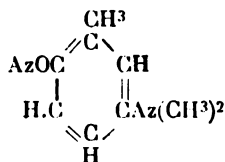
agit très énergiquement sur la dinitrotoluidine symétrique, qui ne donne pas trace d'acide chrysanique par oxydation. Il se forme une poudre brune, amorphe, insoluble dans l'eau qui est probablement un dérivé azoïque.

J. R.

Sur la constitution de la nitrosodiméthyl-métatoluidine :
par M. C. RIEDEL (1).

L'auteur a traité la diméthylcrésylène-diamine par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, et a transformé cette base en toluquinone. Ce dernier composé a donné l'hydrotoluquinone par l'action de l'acide sulfureux.

La diméthylcrésylène-diamine employée dans ces expériences avait été préparée en réduisant la nitrosodiméthylmétatoluidine. L'auteur tire des résultats obtenus les conclusions suivantes : Les deux groupes amidogène de la diméthylcrésylène-diamine doivent occuper, l'un par rapport à l'autre, la position para pour que cette base puisse se transformer en toluquinone. On peut donc considérer cette même base comme un *paradiamidotoluène diméthylé*. Enfin il faut admettre la formule de constitution suivante pour la nitrosodiméthylmétatoluidine.



W. G.

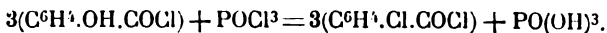
Sur l'orthochlorobenzoparatoluide et sur ses dérivés :
par M. H. SCHREIB (2).

L'auteur a préparé l'orthochlorobenzoparatoluide en traitant la paratoluidine par le chlorure d'orthochlorobenzoyl. Ce dernier avait été obtenu par l'action de 1 molécule de perchlorure de phosphore sur 1 molécule d'acide salicylique : il se forme du chlorure de salicyl qui, lorsqu'on élève la température, se transforme en chlorure de chlorobenzoyl ; cette transformation, probablement

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 126.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 465.

déterminée par l'oxychlorure de phosphore formé, pourrait se traduire par l'équation:



Le chlorure d'orthochlorobenzoyle qui passe à la distillation renferme encore de légères traces d'oxychlorure de phosphore dont il est difficile de le débarrasser.

Traité par la paratoluidine, il fournit le dérivé suivant :

Orthochlorobenzoparatoluide $\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^3_{(1)}.\text{AzH}_{(p)}.\text{CO}_{(1)}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Cl}_{(o)}$.
Ce corps forme des cristaux incolores, fusibles à 131°; il est soluble dans l'alcool et à peu près insoluble dans l'eau. L'acide azotique le convertit en dérivés nitrés.

Orthochlorobenzométanitroparatoluide



On l'obtient en introduisant la chlorobenzotoluide dans un mélange de 1 partie d'acide azotique fumant avec 3 parties d'acide concentré ordinaire. Elle forme des cristaux d'un vert jaunâtre, fusibles à 139°, très solubles dans l'acide acétique cristallisable, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'eau. La potasse alcoolique en sépare de la métanitroparatoluidine (fusible à 114°).

Dinitroorthochlorobenzoparatoluide



Préparé par l'action de l'acide azotique fumant sur le dérivé précédent, ce composé se présente sous la forme de cristaux soyeux, fusibles à 228°, peu solubles dans l'alcool et facilement solubles dans le chloroforme et dans l'acide acétique cristallisable. L'un des groupes AzO^2 y occupe la position méta, la position du second n'a pu être déterminée.

Trinitroorthochlorobenzoparatoluide $\text{C}^6\text{H}^1.\text{Az}^4.\text{O}^7.\text{Cl}$.—L'auteur l'a obtenu en introduisant l'orthochlorobenzoparatoluide dans l'acide azotique fumant et chauffant ensuite la solution. Elle constitue de longs cristaux soyeux, fusibles à 239°.

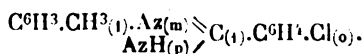
Orthochlorobenzamidoparatoluide



Ce composé se forme par réduction du dérivé mononitré, au moyen de l'étain et de l'acide acétique préalablement saturé de

gaz chlorhydrique. Il se présente sous la forme de cristaux incolores, fusibles à 153°, très solubles dans l'alcool. L'auteur en a préparé le chlorhydrate, l'azotate, ainsi que le dérivé benzoylé: ce dernier obtenu par l'action du chlorure de benzoyle sur la base, forme des aiguilles incolores, fusibles à 178°, peu solubles dans l'alcool.

Anhydroorthochlorobenzométamidoparatoluide. — Elle se produit lors de la distillation de la base précédente. L'auteur en a préparé le *chlorhydrate*



H. D.

Sur une nouvelle matière colorante fournie par l'orcine, l'homofluorescéine et sur ses dérivés ; par M. H. SCHWARZ (1).

Lorsqu'on chauffe l'orcine avec du chloroforme et un alcali, on obtient une solution rouge qui, par la dilution, acquiert une fluorescence verte très intense. Ce fait a été également signalé par MM. Tiemann et Helkenberg (t. 33, p. 368). La coloration ainsi produite est très sensible, et permet de caractériser l'orcine et les acides qui la produisent par leur dédoublement. Il suffit, pour constater sa présence dans un lichen, de chauffer une petite portion de celui-ci avec de la potasse étendue et quelques gouttes de chloroforme: en étendant ensuite d'eau, la fluorescence apparaîtrait avec netteté.

Pour obtenir cette nouvelle matière colorante, on dissout 10 grammes d'orcine dans 20 centimètres cubes d'une solution saturée de sel marin; on y ajoute 80 centimètres cubes d'une lessive de soude au dixième, et 6 à 8 centimètres cubes de chloroforme.

On fait bouillir le mélange au bain-marie dans un appareil à reflux, dans lequel il est bon de faire passer un courant d'hydrogène. Le liquide se colore en rouge cerise, puis en rouge foncé, puis, après 10 à 15 minutes, il se remplit de fines aiguilles rouges, qu'on sépare à la trompe, après refroidissement. On les lave avec de l'eau salée, puis avec un peu d'eau froide. Les eaux-mères fournissent une nouvelle quantité de ce corps lorsqu'on les

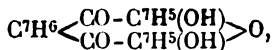
(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 543 à 568.

fait bouillir de nouveau; puis, enfin, une troisième; mais cette portion est d'un rouge foncé, grenue et très impure.

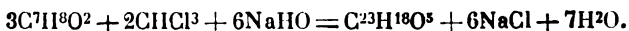
Les aiguilles, qu'on peut purifier par cristallisation dans une petite quantité d'eau bouillante, perdent de l'eau de cristallisation par la dessiccation à chaud, et deviennent d'un noir brun, pour reprendre leur couleur primitive, lorsqu'on y ajoute de l'eau. Ils sont insolubles dans le sel marin qui les précipite de leur solution aqueuse, même étendue. Observés au microscope polarisant, ils s'éclairent lorsque les nicols sont croisés; ils se présentent en longues aiguilles déliées, d'un jaune-rouge, souvent entrecroisées ou en aigrettes.

Ces cristaux sont le sel de sodium d'un composé que l'auteur nomme *homofluorescéine*. Pour mettre celle-ci en liberté, on décompose le sel de sodium par l'acide acétique, puis on la fait cristalliser dans un grand excès d'acide acétique cristallisable et bouillant (150 parties environ). On obtient ainsi des aiguilles analogues à la murexide, et qui représentent une combinaison acétique. Ces aiguilles perdent 32 % d'acide acétique à 100° et deviennent alors d'un rouge noir.

L'homofluorescéine se sépare aussi par l'addition de sel ammoniac à la solution du sel de sodium, et évaporation au bain-marie. Elle est peu soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique froid; insoluble dans l'éther, la ligroïne, le chloroforme. Elle a pour composition $C^{23}H^{18}O^5$, et représente, par conséquent, une triméthylfluorescéine, et sa formule de structure est évidemment :



et elle prend naissance en vertu de l'équation :

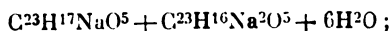


L'auteur a cherché vainement à l'obtenir par d'autres procédés permettant de fixer CO.

Sels de l'homofluorescéine. — Les combinaisons avec les alcalis et les terres alcalines sont solubles dans l'eau et cristallisables en fines aiguilles jaune-rouge ou rouge-brun. Le sel d'ammonium est très instable.

Les combinaisons avec le plomb, le zinc, le fer, etc., sont des précipités floconneux. Le sel de potassium est plus soluble que le sel de sodium, et cristallise par l'évaporation lente en cristaux plus durs et plus foncés.

Cristallisé dans l'eau, le sel de sodium a pour composition



C'est donc un sel acide ; mais, dans cet état, il donne une solution trouble qui ne s'éclaircit que par l'addition d'une quantité de soude, telle que le sel dissous corresponde à la formule



L'analyse du sel de baryum, qui est bien cristallisé, a conduit à la formule $\text{C}^{23}\text{H}^{16}\text{BaO}^5 + 3\text{H}^2\text{O}$.

Le sel d'argent, qui se précipite en flocons volumineux d'un rouge foncé, renferme $\text{C}^{23}\text{H}^{16}\text{Ag}^2\text{O}^5$.

Dérivés de l'homofluorescéine. — L'amalgame de sodium transforme l'homofluorescéine en un dérivé incolore, précipitable en flocons clairs par l'addition d'un acide, et se transformant de nouveau en homofluorescéine par l'action de l'air.

Les agents oxydants la détruisent ; les produits formés n'ont pas été étudiés.

L'homofluorescéine forme un dérivé hexabromé et un dérivé tétrabromé : l'un et l'autre possèdent en solution alcoolique légèrement alcaline la nuance de l'écisine. On les obtient en ajoutant la quantité voulue de brome à la solution alcoolique ou acétique chaude du sel de sodium de l'homofluorescéine. Le dérivé hexabromé est pulvérulent ou en petites aiguilles d'un rouge vif. Sa composition est $\text{C}^{23}\text{H}^{16}\text{Br}^6\text{O}^5$ ou $\text{C}^{23}\text{H}^{14}\text{Br}^6\text{O}^5$; dans le premier cas le composé renferme 2HBr d'addition, dans le second cas, plus probable, 2Br.

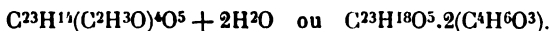
Le dérivé tétrabromé ou homoéosine $\text{C}^{23}\text{H}^{14}\text{Br}^4\text{O}^5$, est en lamelles d'un brun rouge.

L'homoéosine est insoluble dans un excès de soude, et la combinaison sodique se sépare alors sous la forme d'un précipité léger, d'un rouge pâle, formé d'aiguilles microscopiques. Le chlorure de sodium la précipite de même de sa solution aqueuse. On l'obtient mieux cristallisée en chauffant l'homofluorescéine, en suspension dans l'alcool bouillant, et ajoutant de la soude jusqu'à clarification ; la combinaison se dépose alors par le refroidissement. Elle a pour composition $\text{C}^{23}\text{H}^{13}\text{NaBr}^4\text{O}^5 + 4\text{H}^2\text{O}$, et perd son eau de cristallisation à 100°.

Triiodohomoéosine $\text{C}^{23}\text{H}^{13}\text{I}^3\text{O}^5$. — Précipité confusément cristallin, très foncé, obtenu en ajoutant de l'iodure ioduré de potas-

sium à une solution aqueuse d'homofluorescéine sodique. Elle forme une combinaison sodique $C^{23}H^{14}NaI^3O^5$, soluble dans l'eau avec une couleur rouge cerise, sans fluorescence, et se présentant en flocons cristallins rouges.

Tétracétylhomofluorescéine



On l'obtient en faisant bouillir l'homofluorescéine avec l'anhydride acétique. La solution bouillie avec de l'alcool pour détruire l'excès de ce dernier, abandonne par l'évaporation le dérivé acétique sous la forme d'un vernis soluble dans l'alcool; l'eau le précipite en flocons d'un jaune brun, insolubles dans l'eau bouillante. Les alcalis ne le dédoublent pas, mais bien l'acide sulfurique concentré ou étendu d'acide acétique. Les solutions ne sont pas fluorescentes.

Dérivés nitrés. — Lorsqu'on traite l'homofluorescéine sodique par l'acide nitrique (8 à 10 parties), on obtient une bouillie jaune qui représente une combinaison d'homofluorescéine et d'acide nitrique. Si l'on chauffe, le liquide s'éclaircit un instant, puis laisse déposer une poudre cristalline jaune rouge, qui augmente par le refroidissement et qu'on sèche sur une plaque de porcelaine poreuse. C'est un corps à saveur amère, qui détone à 180° sans fondre. Il a pour composition $C^{23}H^{13}Az^7O^{21}$, et représente un *azotate d'hexanitroxylhomofluorescéine* $C^{23}H^{12}(AzO^3)^6O^6.AzO^3H$. Il est insoluble dans la benzine, peu soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool. L'eau le dédouble en déplaçant l'acide azotique; la solution rouge ainsi obtenue se prend par la concentration en une gelée confusément cristalline. Si à la solution aqueuse chaude on ajoute de l'acide nitrique étendu jusqu'à ce qu'elle se trouble, on obtient par le refroidissement, la même combinaison en lamelles brillantes rouges.

Cette combinaison est l'*hydrate* $C^{23}H^{12}(AzO^3)^6O^6.H^2O$.

La combinaison sodique $C^{23}H^{11}Na(AzO^3)^6O^6$ se présente en lamelles brillantes rouges. La solution chaude de ce sel, additionnée d'azotate d'argent, fournit par le refroidissement, de petites lamelles rouges du sel d'argent $C^{23}H^{11}Ag(AzO^3)^6O^6$. Lorsqu'on évapore doucement la solution alcaline, il se dépose des cristaux aciculaires d'un jaune rougeâtre, constituant sans doute le sel disodique.

Action de l'ammoniaque sur le dérivé nitré. — Lorsqu'on arrose

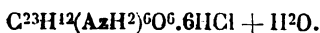
le dérivé nitré avec de l'ammoniaque concentrée, la réaction est tellement énergique, que la masse s'enflamme et charbonne. Si l'on opère avec précaution, on obtient une solution jaune rouge, d'où les acides précipitent de nouveau le dérivé nitré. Si l'on chauffe un instant cette solution, elle brunit, puis laisse déposer par l'évaporation à chaud, de petits cristaux brunâtres et finalement une eau-mère goudronneuse. Soumis à une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante, ces cristaux fournissent, suivant les circonstances, des écailles jaune rouge ou de fines aiguilles d'un jaune clair. Cette combinaison est amère et explosive.

Le précipité que donnent les acides dans la solution aqueuse, étendue et froide de ces cristaux, est volumineux, jaune clair, gélatineux, et se présente sous le microscope en fines aiguilles. Avec une solution concentrée et chaude, on obtient un précipité pulvérulent rougeâtre. Le produit ammoniacal, séché à 100°, a pour composition $C^{23}H^{20}Az^{10}O^{16}$, et le précipité produit par les acides $C^{23}H^{14}Az^8O^{16}$. L'auteur l'envisage comme un dérivé *pentanitro-diazo-amidé*.

Lorsqu'on ajoute de la potasse à la solution concentrée du composé ammoniacal, on obtient un précipité qui se dissout à chaud, et qui cristallise, par le refroidissement, en belles aiguilles d'un rouge brun, constituant la combinaison potassique $C^{23}H^{11}K^3Az^8O^{16}$. Le sel dipotassique s'obtient en traitant la solution de ce dernier par l'acide acétique; il cristallise par le refroidissement en petits cristaux limpides jaunes.

Le sel barytique, obtenu en présence d'acide acétique, se dépose en lamelles d'un brun doré. L'auteur décrit aussi le sel d'argent $C^{23}H^{12}AgAz^8O^{16}$, qui se dépose par le refroidissement en aiguilles jaune clair.

Chlorhydrate d'hexamidomonoxyhomofluorescéine :



Il se produit lorsqu'on traite à chaud le dérivé nitré par l'acide chlorhydrique concentré et l'étain. La réaction est énergique, et fournit une solution incolore qui, débarrassée de l'étain par H^2S , et évaporée au bain-marie, abandonne des aiguilles microscopiques incolores. Ces cristaux brunissent par la dessiccation, en perdant de l'acide chlorhydrique. Lorsque la solution a atteint une certaine concentration, elle laisse déposer un précipité floconneux, amorphe et rougeâtre, qui constitue sans doute le dérivé amidé

libre. L'addition d'un excès d'ammoniaque ou de potasse colore la solution en un pourpre foncé, coloration qui s'observe aussi lorsqu'on réduit le dérivé nitré par l'étain et une lessive alcaline.

Acide hexanitrobromofluorescéinecyamique. — Le dérivé hexanitré se dissout à chaud dans une solution étendue de cyanure de potassium avec une couleur jaune clair et par le refroidissement, la solution abandonne un amas de très fines aiguilles jaunes qui, après dessiccation, forment une masse feutrée soyeuse. Ce corps est soluble dans l'eau pure, et la solution donne, par l'acide chlorhydrique, un précipité confusément cristallin de couleur saumon.

Ce corps est un acide analogue à l'acide picrocyanique et a pour composition $C^{25}H^{14}Az^8O^{17} + H^2O$.

Les aiguilles jaunes en constituent le sel potassique et renferment à 100°, $C^{25}H^{11}K^3Az^8O^{17}$.

La solution sodique concentrée de l'homofluorescéine éteint le spectre depuis le violet jusqu'au vert jaune; en solution étendue elle laisse passer un peu les rayons bleu-vert.

Le dérivé sodique bromé, en solution alcoolique, absorbe les rayons du violet au jaune; il en est à peu près de même du dérivé nitré.

Les dérivés nitrés sont les seuls de ces composés qui possèdent des propriétés tinctoriales; ils teignent la laine et la soie en un jaune orangé brillant. Le dérivé azoïque teint ces tissus en jaune d'or, et le dérivé cyamique en jaune rougeâtre. ED. W.

Sur la reconnaissance simultanée de l'alizarine, de l'isopurpurine et de la flavopurpurine ; par MM. E. SCHUNCK et H. ROEMER (1).

Pour reconnaître, en présence l'une de l'autre, ces substances, qui sont faciles à caractériser lorsqu'elles sont isolées, les auteurs opèrent leur séparation en se fondant sur la sublimation fractionnée. L'alizarine commence déjà à se sublimer à 110°, la flavopurpurine seulement à 160° et l'isopurpurine à 170°. La première est donc facile à isoler; quant aux deux autres, la séparation est moins nette, mais il est aisé de distinguer au microscope le mélange des deux purpurines sublimées : l'isopurpurine se

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 41.

présente en cristaux compacts, bien formés, d'apparence orthorhombique; la flavopurpurine se sublime en fines aiguilles jaune-rouge. En outre, les cristaux de flavopurpurine sont facilement solubles dans la benzine, tandis que l'isopurpurine y est presque insoluble.

Ce procédé de séparation peut servir à doser l'alizarine. A cet effet, on chauffe l'alizarine à essayer entre deux verres de montre, séparés par un anneau de plomb, dans un bain d'air, vers 140°; on enlève de temps à autre les cristaux sublimés, jusqu'à ce qu'il ne s'en produise plus. A partir de ce moment, le poids du résidu reste constant.

ED. W.

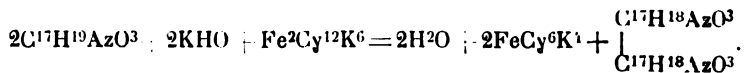
Sur les produits de décomposition des bases analogues à la quinine. Oxydation par le permanganate de potasse; par MM. J.-J. DOBBIE et W. RAMSAY (1).

On a obtenu avec la quinine, la cinchonine, la quinidine et la cinchonidine, un même acide cristallisable en tables carrées, fondant à 200°, se décomposant à 256°, précipitant en blanc le chlorure de baryum en liqueurs neutres, se transformant en une masse amorphe rouge par l'hydrogène sulfuré. Les auteurs décrivent quelques sels de cet acide et l'éther éthylique qui est cristallin. Ils arrivent, d'après l'analyse de ses divers composés, à la formule $C^8H^5AzO^6 + \frac{3}{2}H^2O$, et concluent à son identité probable avec l'acide tricarboxyridique.

G. S.

Action du ferrieyanure de potassium sur la morphine;
par M. Ch. POLSTORFF (2).

Le produit de cette réaction, qui s'effectue en présence d'un alcali est une base que l'auteur nomme *oxydimorphine*, et dont il représente la formation par l'équation :



On arrose la morphine d'une quantité de potasse normale cal-

(1) *Journal of the chemical Society*, t. **35**, p. 489 et 493; 1879. — Voir la première partie, *Bull.*, t. **30**, p. 521.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. **13**, p. 86.

culée d'après cette équation, on chauffe doucement pour la dissoudre, puis, après refroidissement, on verse peu à peu dans la solution la quantité voulue de ferricyanure. Le précipité jaunâtre qui se forme est lavé à l'eau et à l'alcool, puis mis en ébullition avec de l'eau additionnée d'un peu de carbonate de sodium. On le dissout alors dans HCl étendu, on ajoute à la solution de l'ammoniaque jusqu'à redissolution du précipité, puis on évapore au bain-marie. L'oxydimorphine reste sous la forme d'une farine cristalline dense, composée de tables microscopiques d'apparence rhombique.

Cette base est à peu près insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme. Sa solution dans les acides est précipitée par les alcalis, et le précipité est soluble dans un excès de ces derniers. Cristallisée, elle a pour composition $C^{17}H^{18}AzO^3 \cdot SO^4H^2 + 3H^2O$; l'eau de cristallisation se dégage à 150° .

Le sulfate d'oxydimorphine $(C^{17}H^{18}AzO^3) \cdot 2SO^4H^2 + 8H^2O$ cristallise en petites aiguilles incolores, groupées concentriquement, peu solubles dans l'eau froide et perdant leur eau de cristallisation à 125° .

Le chlorhydrate $(C^{17}H^{18}AzO^3) \cdot 2HCl + xH^2O$ est une poudre cristalline brillante, assez soluble dans l'eau, moins soluble en présence de HCl en excès. L'eau de cristallisation varie, mais se dégage entièrement à 125° .

L'auteur a cherché à introduire du méthyle dans l'oxydimorphine, pour obtenir l'iodure de méthyloxydimorphine; mais l'iodure de méthyle est resté sans action.

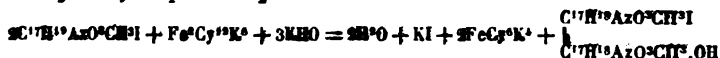
D'après des expériences entreprises par MM. Ch. BROCKMANN et Ch. POLSTORFF (1), l'oxymorphine de M. Schützenberger (*Bull.* t. 4, p. 176), constitue l'oxydimorphine ci-dessus. Il en est de même de l'oxymorphine obtenue par M. Flückiger, dans l'action du permanganate de potassium sur la morphine. Enfin l'oxydimorphine prend encore naissance par l'exposition prolongée d'une solution ammoniacale de morphine au contact de l'air.

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 88, 91 et 92.

Action du ferricyanure de potassium sur l'iodure de méthylmorphine ; par M. Ch. POLSTERFF (1).

L'oxydation donne naissance à l'iodure basique de méthoxydimorphine, d'après l'équation :



On ajoute 1 molécule KHO à une solution concentrée de 2 molécules d'iodure de méthylmorphine, puis, peu à peu, 2 molécules de ferricyanure de potassium ; pendant cette addition, il est bon de faire passer un courant de gaz carbonique dans la solution. On purifie le précipité en suivant la marche indiquée pour l'oxydimorphine (voir la note précédente), en terminant par une cristallisation dans l'eau bouillante.

L'iodure basique de méthoxydimorphine cristallise en petites tables incolores, à réaction alcaline, renfermant $5H^2O$ de cristallisation.

L'iodure neutre $(C^{17}H^{18}AzO^3.CH^3I)^2 + 4H^2O$, obtenu en dissolvant l'iodure basique dans l'acide iodhydrique étendu et bouillant, cristallise en petits prismes quadrangulaires jaunâtres, peu solubles dans l'eau froide.

Sulfate de méthoxydimorphine $(C^{17}H^{18}AzO^3.CH^3)^2SO^4 + 4H^2O$. On dissout l'iodure basique dans l'acide sulfurique étendu et on ajoute du sulfate d'argent à la solution bouillante. On enlève l'excès d'argent par H^2S et on concentre la solution filtrée. Le sulfate cristallise par le refroidissement de la liqueur concentrée en grandes lames jaunâtres.

Le sulfate basique se sépare en lamelles brillantes, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la solution aqueuse bouillante du sulfate neutre.

Hydrate de méthoxydimorphine $(C^{17}H^{18}AzO^3.CH^3.OH)^2 + 7H^2O$. On ne peut l'obtenir en traitant l'iodure par Ag^2O , l'oxyde d'argent agissant en même temps comme oxydant ; mais on y arrive par l'action de la baryte sur le sulfate en solution concentrée. Après avoir éliminé l'excès de baryte par l'acide carbonique, on additionne la liqueur filtrée d'alcool. L'hydrate de méthoxydimorphine se dépose sous la forme d'une poudre dense, confusément cristalline, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

ED. W.

(1) Deutsche chemische Gesellschaft, t. 13, p. 93.

Sur l'hydrate de méthylmorphine; par MM. Ch. BROOCKMANN
et Ch. POLSTORFF (1).

Howa a cherché autrefois à obtenir cet hydrate en traitant l'iodeure par l'oxyde d'argent, mais il n'a pu l'isoler à l'état de pureté, ce qui tient à l'action oxydante de l'oxyde d'argent.

Les auteurs la préparent en transformant d'abord l'iodeure en sulfate, par l'action du sulfate d'argent, et en décomposant ensuite le sulfate par la baryte. La solution, privée de l'excès de baryte par CO_2 , est concentrée à consistance sirupeuse, puis le résidu est repris par dix fois son volume d'alcool. La solution alcoolique, additionnée d'éther, abandonne d'abord une masse résineuse foncée, puis par une nouvelle addition d'éther, des aiguilles déliées, incolores ou jaunâtres, qui constituent l'hydrate cherché $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{AzO}^3\text{CH}^3.\text{OH} + 5\text{H}^2\text{O}$; elles perdent déjà leur eau de cristallisation à l'air. Cet hydrate est très soluble dans l'eau.

ED. W.

Action du chlorure de benzoyle sur la morphine;
par M. Ch. POLSTORFF (2).

En traitant la morphine par l'acide benzoïque et par l'anhydride benzoïque, MM. Beckett et Wright ont obtenu la benzoyle et la dibenzoyle-morphine, composés qui offrent encore des caractères basiques. Par l'action du chlorure de benzoyle, l'auteur a obtenu un dérivé tribenzoylé, dépourvu de ce caractère. Cette action s'effectue vers 110° en tubes scellés; le produit de la réaction est repris par l'eau et saturé par l'ammoniaque.

La tribenzoyle-morphine $\text{C}^{17}\text{H}^{16}\text{AzO}^3(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^3$ cristallise dans l'alcool en grands prismes incolores, fusibles à 186° , insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid. Elle se dissout un peu dans l'acide chlorhydrique bouillant, mais s'en sépare de nouveau par le refroidissement.

L'introduction de trois groupes benzoïques dans la morphine tend à prouver que les trois atomes d'oxygène contenus dans la morphine y existent sous la forme d'hydroxyle.

ED. W.

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 96.

(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 13, p. 98.

Sur le chlorhydrate de morphine ; par M. O. HESSE (1).

Si l'on chauffe 1 partie de ce sel avec 20 parties d'alcool, il se dissout, mais presque aussitôt on voit se séparer des cristaux denses, qui augmentent par le refroidissement : à un moment donné, toute la solution se prend en un amas de fines aiguilles. Le même sel se dissout à froid dans l'alcool méthylique, mais la solution ne tarde pas à laisser déposer des cristaux grenus, surtout si l'on chauffe; dans ce cas il ne se forme pas d'aiguilles. Les cristaux ainsi obtenus sont le chlorhydrate anhydre $C^{17}H^{19}AzO^3.HCl$. Si la cristallisation a lieu lentement, on obtient des prismes quadrangulaires courts, du type orthorhombique. Ce sel se dissout à 15° dans 51 parties d'alcool méthylique.

ED. W.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Nouveau procédé pour le dosage de la vapeur d'eau atmosphérique ; par M. RÜDORFF (2).

Un volume d'air, un litre par exemple, est enfermé dans un flacon jaugé à 3 tubulures.

Sur l'une de celles-ci est adapté un tube manométrique ; sur celle du milieu, une burette graduée contenant de l'acide sulfurique concentré ; sur la troisième un robinet.

Lorsque l'on fait tomber goutte à goutte dans le flacon l'acide sulfurique de la burette, le manomètre indique une diminution de pression causée par l'absorption de la vapeur d'eau ; on laisse couler l'acide jusqu'à ce que la pression primitive soit rétablie : le volume versé est alors égal à celui qu'occupait la vapeur d'eau.

J. C.

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 202, p. 151.(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 43, p. 149.

Sur la séparation des métaux appartenant au groupe du sulfure ammonique : par M. Cl. ZIMMERMANN (1).

Le procédé que recommande l'auteur pour séparer ces métaux (zinc, fer, nickel, cobalt, urane), repose sur l'emploi du sulfocyanate d'ammonium. Les sulfocyanates de ces métaux sont solubles dans l'eau et cristallisables. Lorsqu'on ajoute du carbonate de sodium à une solution d'un sel de zinc, jusqu'à réaction alcaline, puis du sulfocyanate d'ammonium, le précipité de carbonate basique se redissout complètement; les sels de nickel et de cobalt offrent le même caractère; mais il n'en est pas de même des sels manganoux, ferreux et ferriques. Quant aux sels d'urane, le précipité produit par CO^3Na^2 se redissout dans un excès de carbonate et l'addition de sulfocyanate est sans effet. L'hydrogène sulfuré donne un précipité de sulfure métallique dans les solutions ainsi obtenues (la solution uranique n'est pas précipitée, mais seulement fortement colorée).

Mais si l'on n'a ajouté à la solution qu'une petite quantité de CO^3Na^2 , de manière à ne produire qu'un faible précipité, puis du sulfocyanate d'ammonium, le zinc est seul précipité par H^2S et l'est en totalité. La solution ne doit être ni acide, ni alcaline, et l'on effectue la précipitation à 60-70°. Le sulfure de zinc précipité est exempt de tout autre sulfure; il est pulvérulent et facile à filtrer.

Pour achever le dosage du zinc on procède comme d'habitude, ou bien on emploie la méthode recommandée dans d'autres cas par M. Volhard et qui consiste à transformer le sulfure en chlorure, à évaporer celui-ci avec de l'oxyde de mercure pur et à calciner le résidu, qui est finalement composé d'oxyde de zinc pur.

Pour le dosage ultérieur des métaux séparés du zinc, il faut détruire par l'acide azotique les sulfocyanates contenus dans la liqueur filtrée.

Pour séparer le fer du nickel et du cobalt, on traite la solution, qui doit contenir le fer au maximum, par un excès de sulfocyanate d'ammonium, puis on ajoute du carbonate de sodium jusqu'à ce que la couleur rouge du sulfocyanate ferrique ait disparu. Le

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 199, p. 1.

fer est alors entièrement précipité et l'hydrate ferrique est complètement exempt de nickel et de cobalt.

La séparation du fer et de l'urane s'effectue de même.

Précipitation de l'oxyde d'urane par l'ammoniaque. — Cette précipitation n'a pas lieu lorsque la solution uranique est très étendue (par exemple 0^{re}, 7 U²O³ par litre). Dans ce cas l'addition de sel ammoniac provoque la précipitation. M. W.

**Sur la séparation et le dosage du manganèse ;
par M. J. VOLHARD (1).**

Titrage du manganèse par le permanganate. D'après M. Guyard (*Bull. nouv. série*, t. 1, p. 88), qui a basé sur cette réaction un procédé de titrage de manganèse, le permanganate de potassium produit dans une solution de sulfate de manganèse un précipité de permanganate manganoux ayant la composition du peroxyde de manganèse :



Le procédé de M. Guyard a été reconnu exact par M. Habich ; néanmoins l'auteur s'est aperçu que le précipité renferme toujours plus ou moins d'oxyde manganoux, qui n'est suroxydé que lentement par le permanganate. Lorsqu'on ajoute du permanganate à un sel manganoux pur, on obtient un précipité d'abord jaune brun, puis brun, qui se dépose assez rapidement tant que le sel manganoux est en excès. Lorsqu'on ajoute un léger excès de permanganate, le liquide éclairci, qui est rose, se décolore à la longue et plus rapidement par l'agitation, mais alors le dépôt du précipité se fait très difficilement et l'on ne peut guère saisir la fin de la réaction.

Si, au contraire, le sel manganoux est accompagné d'un sel de calcium, de magnésium, de zinc, dont l'oxyde n'est pas influencé par le permanganate, le procédé de M. Guyard devient parfaitement applicable et le précipité de peroxyde de manganèse est exempt de protoxyde, mais renferme de la chaux, de la magnésie ou de l'oxyde de zinc, ce qui tient au caractère acide du peroxyde de manganèse.

L'auteur passe en revue les différents procédés employés pour établir le titre d'une solution de permanganate ; aucun ne le satis-

(1) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 198, p. 318 à 364.

faisant complètement, il a eu recours au litrage par un sel manganoux. Pour cela, on réduit le permanganate par l'acide sulfureux ou par l'acide chlorhydrique, on précipite le manganèse par le carbonate ammonique, on redissout le carbonate de manganèse bien lavé dans une quantité insuffisante d'acide sulfurique ou chlorhydrique et l'on étend d'eau de manière à ce que 1 litre de solution renferme de 3 à 5 grammes de manganèse. La teneur exacte est obtenue en évaporant à sec un volume connu de la solution et calcinant légèrement avec un excès d'acide sulfurique : le résidu est du sulfate de manganèse pur.

On peut aussi doser le manganèse dans la solution de son chlorure en évaporant celle-ci avec de l'oxyde de mercure et calcinant le résidu au contact de l'air ; il se forme du chlorure de mercure qui se volatilise et de l'oxyde manganoso-manganique pur, qui reste comme résidu.

L'auteur recommande l'emploi de l'oxyde de mercure pur pour des cas analogues.

L'alumine et le peroxyde de fer sont complètement précipités à froid de leurs solutions chlorhydriques ; le chlorure manganoux n'est pas précipité à froid ; mais à chaud, il se produit de l'oxyde de manganèse intermédiaire et du mercure métallique. On peut séparer ainsi, en opérant à froid, le fer du manganèse. Pourtant l'oxyde de fer entraîne une petite quantité d'oxyde de manganèse et on est obligé de soumettre le précipité, redissous dans HCl, à une nouvelle séparation par l'oxyde de mercure.

Le moyen le plus exact pour établir le titre d'une solution de permanganate, consiste à y verser une solution chlorhydrique d'iodure de potassium en excès et à déterminer par une solution titrée d'hyposulfite de sodium la quantité d'iode mise en liberté. Seulement pour ce titrage, il est nécessaire que le permanganate soit exempt de chlorate et d'azotite de potassium, condition qu'on réalise facilement par cristallisation.

Séparation du fer et du manganèse. — Pour titrer le manganèse par le permanganate, il faut commencer par éliminer le fer. L'auteur y arrive en traitant la solution (renfermant le fer au maximum), par l'oxyde de zinc qui précipite tout l'oxyde ferrique, sans trace de manganèse, ce qui n'a pas lieu lorsque la précipitation a lieu par CO_3Ba . L'oxyde ferrique précipité contient de l'oxyde de zinc.

L'oxyde de zinc employé est l'oxyde commercial, préalablement calciné, puis lavé à l'eau.

Pour les détails d'opération décrits par l'auteur pour le dosage du manganèse par le procédé ci-dessus, nous renverrons le lecteur au mémoire original.

Action du peroxyde de plomb, du chlore, du brome, etc., sur les sels manganoux. — Le peroxyde de plomb précipite des solutions neutres de manganèse du peroxyde de manganèse, tandis qu'il donne naissance à de l'acide permanganique si la solution est acide (SO^4H^2 ou AzO^3H). Lorsque dans une semblable solution on ajoute le peroxyde de plomb par très petites portions, on la voit se colorer en rouge, mais cette coloration ne tarde pas à disparaître de nouveau. Si au contraire on ajoute d'un coup une forte quantité de PbO^2 , il se produit une coloration rouge qui persiste. Cette différence tient à ce que, dans le premier cas, la petite quantité d'acide permanganique produite réagit sur l'excès de sel manganoux pour donner du peroxyde de manganèse, qui se précipite et sur lequel PbO^2 est alors sans action ; dans le deuxième cas au contraire (réaction de W. Crum), la majeure partie du manganèse est immédiatement convertie en acide permanganique.

La suroxydation par le brome, par le chlore, etc., présente des particularités du même ordre.

ED. W.

Sur le dosage du silicium dans la fonte et dans l'acier :
par M. Thomas M. DROWN (1).

L'auteur a modifié de la manière suivante la méthode d'analyse généralement employée :

On traite un gramme de fonte ou d'acier par 25^{cc} d'acide azotique (de densité 1,2), et quand l'attaque est complète, on ajoute 25 à 30^{cc} d'acide sulfurique dilué de 3 fois son volume d'eau, puis on chauffe jusqu'à ce que l'acide nitrique soit chassé. Ce résultat obtenu, on laisse refroidir et on ajoute de l'eau avec précaution, puis on chauffe pour dissoudre le sulfate de fer. On filtre la solution aussi chaude que possible, on lave d'abord à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau chaude. La silice qui reste sur le filtre est blanche, granuleuse et pure. Il est donc inutile de la fondre au carbonate de soude, ce qui était souvent nécessaire dans l'ancienne méthode.

(1) *Chemical News*, t. 40, p. 40.

L'auteur ajoute que l'attaque des fontes ou aciers à l'acide sulfurique ou à l'acide chlorhydrique donne une silice gélatineuse ; de plus, une grande partie de la silice passe en solution.

CH. G.

Sur le dosage du silicium dans la fonte ; par M. H. ALLEN (1).

L'auteur fait remarquer que le corps gélatineux obtenu par l'attaque d'une fonte à l'acide chlorhydrique ou à l'acide sulfurique, n'est point de la silice, mais un oxyde inférieur du silicium. Ce corps a déjà été étudié par plusieurs chimistes. Sa formule est $2\text{SiO}, \text{H}^2\text{O}$ ou SiOH^2O . Cette dernière formule correspond à l'acide formique, dans lequel le carbone aurait été remplacé par du silicium.

En chauffant ce composé avec un alcali, il se dégage de l'hydrogène, et il se forme un silicate alcalin.

La quantité de ce corps qui entre en solution, et qui est variable ainsi que l'a observé M. Drown, dépend de la concentration de l'acide et de la quantité d'eau avec laquelle on opère le lavage du précipité.

CH. G.

Sur le dosage de l'acide phosphorique ; par MM. JOHNSON et JENKINS (2).

L'auteur propose pour doser rapidement l'acide phosphorique dans les engrais de titrer au moyen d'une liqueur acide normale le phosphate ammoniaco-magnésien précipité. M. Holba a montré, en effet, qu'une molécule de phosphate ammoniaco-magnésien, est saturée par 2 molécules d'acide chlorhydrique.

On prépare deux solutions, la première de tartrate d'ammoniaque presque saturée et exempte d'acide carbonique (pour ne pas précipiter de carbonate de chaux, qui saturerait ensuite de de l'acide pendant le titrage). La deuxième liqueur se fait en dissolvant 70 grammes de sulfate de magnésie et 195 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque dans un litre d'eau.

On dissout un gramme d'engrais dans de l'acide chlorhydrique, on neutralise presque par l'ammoniaque, puis on ajoute 10^{cc} de la

(1) *Chemical News*, t. 40, p. 65.

(2) *Chemical News*, t. 40, p. 39.

solution de tartrate ammoniacal jusqu'à ce que la liqueur devienne claire, on ajoute une quantité convenable de liqueur magnésienne, on agite vigoureusement, et quand la précipitation est presque complète, on rend la liqueur fortement alcaline par de l'ammoniaque. On laisse reposer le tout 12 heures, on lave avec de l'alcool à 45°, puis on titre au moyen d'un acide.

Les nombres obtenus par les auteurs dans leurs expériences concordent exactement avec ceux que donne la méthode ordinaire de dosage.

Les auteurs ont également remarqué que le phosphate ammoniac-magnésien est légèrement soluble dans un excès de citrate d'ammoniaque, tandis qu'il est insoluble dans un excès de tartrate. Le précipité magnésien est également soluble dans les solutions de fer et d'alumine, en présence d'une quantité trop faible de tartrate d'ammoniaque.

CH. G.

CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

Préparation de la soude, de la potasse, de l'acide sulfurique et du chlore.

(Brevet anglais 1703 du 30 avril 1879. — *Chemische Industrie*, t. 3, p. 168.)

Ce procédé, fondé sur des réactions connues, fait intervenir des sels de magnésium et d'aluminium, ainsi que de l'acide silicique.

1) Un mélange intime de 50 kilogrammes de sulfate de magnésium et de $48\frac{3}{4}$ de chlorure de sodium est calciné à 210° dans une cornue, en présence de vapeur d'eau. La réaction fournit du sulfate de sodium et de la magnésie, en même temps qu'un dégagement d'acide chlorhydrique.

2) On fait un mélange intime de 50 kilogrammes de sulfate de magnésium, $48\frac{3}{4}$ de chlorure de sodium et 25 kilogrammes d'acide silicique; le mélange desséché est chauffé vers 380-650°. On continue de chauffer la masse poreuse obtenue dans des cornues verticales en argile réfractaire, à travers lesquelles on fait passer un courant d'air. Il se forme du silicate de magnésium et du sulfate de sodium avec dégagement de chlore.

L'acide silicique peut être remplacé par l'argile.

3) On traite le même mélange par la vapeur d'eau. Lorsque le dégagement de gaz chlorhydrique s'est ralenti, on calcine énergiquement le mélange dans des vases en terre réfractaire. De l'acide sulfurique passe à la distillation, tandis que la magnésie et le silicate de sodium restent comme résidu.

4) On soumet à un traitement analogue un mélange de kainite avec de la silice ou des silicates. Les produits de la réaction sont ici du sulfate de sodium, du sulfate de potassium, du silicate de magnésium et de l'aluminate de magnésium.

5) On agite au contact de l'air une solution de chlorure de magnésium de 80-100° Twaddle, chauffée à 44° et additionnée de 10 % d'oxyde de manganèse. On obtient un dégagement régulier de chlore en ajoutant de l'acide chlorhydrique au mélange. Une addition de 25-30 % de chlorure de calcium favorise la réaction.

H. D.

Fabrication de l'aluminium, du sodium et de métaux similaires.

(Brevet anglais 2101, du 27 mars 1879.)

L'inventeur prépare les métaux indiqués en employant comme agent réducteur le fer, seul ou conjointement avec l'hydrogène ou le charbon. L'opération s'effectue dans un appareil analogue au convertisseur de Bessemer, divisé en deux compartiments. On fait fondre du fer ou un alliage de fer dans l'un des compartiments, puis, on le fait pénétrer dans le second, par rotation du convertisseur.

Ce dernier compartiment porte deux tuyaux, dont l'un sert à l'introduction de l'hydrogène, tandis que par l'autre on introduit du chlorure ou du fluorure d'aluminium, ou du chlorure ou fluorure double d'aluminium et de sodium à l'état liquide ou gazeux. En présence de l'hydrogène, le chlore ou le fluor se porte sur le fer, il se dégage du chlorure de fer et l'aluminium mêlé au charbon reste comme résidu. On introduit ensuite le mélange de fer, d'aluminium et de charbon dans l'autre compartiment et on y brûle le charbon au moyen d'un courant d'air. La masse étant ensuite reversée dans la chambre à réduction, on y recommence l'opération décrite. Lorsque la presque totalité du fer a été employée, on termine la réduction au moyen de l'hydrogène seul. On obtient ainsi un alliage de fer et d'aluminium.

La préparation du sodium n'exige pas l'intervention de l'hydrogène. On chauffe dans le convertisseur un mélange de fer avec beaucoup de charbon et de la soude caustique, et l'on distille le sodium. Lorsque tout le charbon a été brûlé, le fer restant comme résidu peut être converti en acier Bessemer.

Comme le fer forme un alliage avec le potassium, la méthode en question ne peut guère servir à la fabrication de ce dernier métal.

Pour obtenir de l'aluminium pur, on prépare d'abord le sodium suivant le procédé indiqué, puis l'on introduit du chlorure ou du fluorure d'aluminium dans l'appareil; la chambre renfermant le sodium doit être légèrement inclinée; un agitateur y favorise la réaction.

L'inventeur compte étendre son procédé à la fabrication du magnésium, du calcium, du strontium et du baryum.

H. D.

Élimination du phosphore du fer brut.

(Brevet allemand 9635, du 14 mars 1879.)

Le fer brut provenant du haut fourneau est directement introduit dans des fosses ou dans des chaudières, revêtues d'une chemise formée de dolomie fortement calcinée et rendue plastique avec 2 % d'une bouillie formée d'acide sulfurique et de chaux calcinée; ces fosses contiennent de gros fragments d'oxydes de fer, riches en manganèse ou de minerais de manganèse.

En même temps qu'on introduit le fer en fusion dans l'appareil, on y fait arriver du bioxyde de manganèse pulvérisé qui se mélange intimement au métal. La quantité du bioxyde est calculée d'après la teneur approximativement connue en phosphore, silicium et soufre: elle doit correspondre à la formation des sels tribasiques.

Il est avantageux de mélanger le bioxyde de manganèse avec de la chaux, de la dolomie ou du spath fluor.

H. D.

Le Gérant: G. MASSON.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOMES XXXIII ET XXXIV, NOUVELLE SÉRIE, ANNÉE 1880, 1 ET 2.)

A

- ABEL (F. A.). Voy. NORLE.
 ADAM (P.). Voy. ED. GRIMAUZ.
 ADLER (Al.). Sur les résidus de la distill. du lignite et sur quelques dér. du chrysène, 2, 534.
 ADOR (E.). Sur l'isophtalophénone, 1, 56, 98.
 ADOR (E.) et CRAFTS (J. M.). Action de l'anhydride phtalique sur la naphthaline en prés. de Al_2Cl_6 , 2, 531.
 ADOR (E.) et MEIER (Fr.). Synth. et dér. de l'acide xylique, 2, 597.
 ADOR (E.) et RILLIET (A. A.). Sur quelques dér. des trois acides tolyliques, 2, 593.
 ALEXEJEFF. Phénom. calorif. qui accompagnent la dissolut. des alcools saturés dans l'eau, 2, 86. — Structure des combin. diazoïques, 2, 684. — Prépar. de l'azobenzide, 2, 685.
 ALLARY (E.). Voy. J. PELLIEUX.
 ALLARY (E.) et PELLIEUX (J.). Nouv. mode d'obtention de IK dér. des varechs, 2, 627.
 ALLEN (H.). Dosage du Si dans la fonte, 2, 717.
 ALLIHN (F.). Combin. métalliques des éthers acéto-acétiques chlorés, 1, 358.
 ANDREASCH (Rod.). Distillat. pyrogénée du formiate d'ammoniaque, 1, 201. — Réaction caract. de l'acide thioglycolique, 2, 245. — Décompos. de la sulphydantoïne par l'hydrate de baryum, 2, 246.
 ANDREASCH (Rod.). Voy. R. MALY.
 ANDREWS (L. W.). Sur l'iodopicate d'éthylène, 2, 566.
 ANSCHÜTZ (R.). Action de l'iodeure d'éthyle sur les maléate et fumarate d'argent, 1, 363. — Sur les éthers tétrabromés, 2, 482. — Éthers des acides fumarique et maléique, 2, 488.
 ANSCHÜTZ (R.) et KINNICUTT (L. P.). Acide phénylglycérique (stycérique), 2, 98.
 ARMSTRONG (H. E.). Action de l'iode sur le térébenthène, 2, 261. — Format. du cymène et du carbure $C^{10}H^{20}$ par l'action de SO_4H^2 sur les térébenthènes, 2, 262.
 ARMSTRONG (H. E.) et TILDEN (W. A.). Action de SO_4H^2 sur les carbures $C^{10}H^{16}$, 2, 257.
 ARONSTEIN (L.) et KRAMPS (J. M. A.). Action de l'iodeure d'éthyle sur l'éther iodacétique, 2, 565.
 ASCHENBRANDT (H.). Paradiéthylbenzine préparée avec la paradi bromobenzine, 2, 263.

B

- BARCOCK (S. M.). Voy. H. HÜBNER et H. SCHAUMANN.
 BAEYER (Ad.). Sur le groupe de l'indigo, 2, 291. — Action du pyrosulfate de potassium sur l'indigo blanc, 2, 295. — Synthèse de la quinoline, 2, 308.
 BAEYER (Ad.) et JACKSON (O. R.). Synth. des homologues de l'hydrocarbostyryle et de la quinoléine, 2, 610.
 BAKER (H.). Voy. S. SUGUIRA.
 BALBIANO (L.). Amides et anilides de l'acide β -oxybutyrique, 2, 575.
 BALSORN (M.). Voy. C. FRIEDEL.
 BANDROWSKI (E.). Action de l'eau sur l'acide dibromosuccinique, 1, 544. — Acide acétylène-dicarbonique, 2, 239.
 BARBIER (Ph.). Action de l'anhydride acétique sur quelques aldéhydes-phénols, 1, 52, 98.
 BARBIERI (J.). Sur les mat. albuminoïdes des semences de courge, 1, 140.
 BARBIERI (J.). Voy. E. SCHULZE.

- BARTH (L.) et GOLDSCHMIEDT (G.). Sur l'acide ellagique, **2**, 164.
- BARTH (L.) et SCHMIDT (M. de). Dér. de l'acide phénoldisulfonique, **2**, 264.
- BARTH (L.) et SCHREDER (J.). Action de NaHO en fusion sur quelques acides aromatiques, **2**, 175.
- BASWITZ (M.). Sur la diastase, **1**, 284; **2**, 536.
- BAUMANN (E.). Format. de l'acide hydroparacoumarique par la putréfaction de la tyrosine, **1**, 444.
- BAUMANN (E.) et BRIEGER (L.). Sur le para-crésol, **1**, 442.
- BAUMANN (E.) et PRESSSE (C.). Sur l'acide bromophénylmercaptopurique, **1**, 440.
- BAUMANN (E.) et TIEMANN (F.). Constitution de l'indigo, **1**, 321.
- BAUR (A.). Sur la sulfo-urée de la diméthylparaphénylène-diamine, **1**, 38.
- BAUR (A.). Voy. R. MEYER.
- BEAMER (M.) et CLARKE (F. W.). Picrate de lithium, **1**, 474. — Quelques nouv. sels d'aniline, **2**, 108.
- BECHI (G. de). Sur quelques combinaisons de l'acide succinique et de la toluidine, **1**, 79. — Nouv. mode de format. des acétones, **1**, 126. — Solubil. de quelques principes du goudron de houille, **2**, 535.
- BECKER (P.). Voy. A. MICHAELIS.
- BEILSTEIN (F.). Toluidine dinitrée dér. du toluène trinitré, **2**, 328. — Sur la paratoluidine, **2**, 698.
- BEILSTEIN (F.) et JAWEIN (L.). Dosage du zinc, **1**, 280. — Dosage du cadmium, **1**, 281. — Séparat. du Mn et du Fe, **1**, 537. — Nouv. méthode de séparat. du Mn et du Fe, **2**, 42.
- BEILSTEIN (F.) et KOURBATOFF (A.). Oxydat. des α - et β -naphthalines dinitrées par AzO_2H , **2**, 327.
- BÉKÉTOFF. Chaleur d'hydratation du protoxyde de sodium, **1**, 160. — Déplacement du Na par H dans Na_2O , **2**, 327. — Déplacement du Hg par Na dans HgO , **2**, 328.
- BELETZKY. Décompos. des phosphorites par la tourbe, en prés. de différ. sels, **2**, 348.
- BELL (Chichester A.). Action du zinc sur la succinimide, **2**, 582.
- BELL (G. J.). Action de PCl_5 sur l'acide saccharique et sur quelques sucres, **2**, 255.
- BELOHOUBEK (A.). Prépar. du propylglycol au moyen de la glycérine, **2**, 160.
- BEMMELEN (J. M. de). Pouvoir absorbant de la terre arable et de la silice précipitée, **1**, 10. — Etat des phosphates alcalins en solut. aqueuse, **2**, 446.
- BENDIX (J.). Sur quelques dér. de l'orthonitrophénol, **1**, 185.
- BENEDIKT (R.). Sur la nitroso- et la trinitrophloroglucine, **1**, 27. — Sur le tribromophénolbrome et la tribromorésorcinebrome, **1**, 310.
- BENNETT. (W. Z.) et HILL (H. B.). Sur l'acide dichloracrylique dér. de l'acide mucochlorique, **1**, 543.
- BERAN (A.). Voy. C. WURSTER.
- BERGER. (Fr.). Guanidines de l'orthotoluidine et ses dér. cyanogènes, **2**, 417. — Sur les guanidines substituées, **2**, 500.
- BERNARD. Voy. Alb. COLSON.
- BERNTSEN (Aug.). Action de PCF et de la poudre de zinc sur la succinimide, **2**, 582.
- BERTHELOT. Combin. directe du Cy. avec H et les métaux, **1**, 2. — Sur l'épichlorhydrine, **2**, 6. — Sur l'acide persulfurique : sa formation par l'électrolyse, **1**, 242. — Châl. de format. de l'acide persulfurique, **1**, 246. — Décompos. de l'eau oxygénée en prés. des alcalis et dér. du bioxyde de baryum, **1**, 289. — Châl. de form. de l'ammoniaque, **1**, 506. — Châl. de format. des oxydes de l'azote, **1**, 508. — Stabilité chim. de la mat. en vibration sonore, **1**, 547. — Châl. de format. de divers composés halogénés, **2**, 15. — Déplacements réciproques des éléments halogènes, **2**, 73. — Protochlorure de cuivre : châl. de dissolut. et châl. de format., **2**, 76. — Stabilité de l'eau oxygénée, **2**, 78. — Sur les saccharoses, **2**, 82. — Action de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent et sur l'argent métallique, **2**, 135. — Sur le trioxyde d'argent, **2**, 138. — Décompos. du MnO_4K par H_2O_2 , **2**, 140.
- BERTRAND (A.). Dosage volumétr. de l'oxygène actif dans BaO^2 et H_2O_2 , **1**, 148, 193. — Action de TiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_5 sur l'anhydride acétique, **1**, 242, 252. — Combinaisons de TiCl_4 et de $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$, **1**, 408. — Combinaisons cristallisées de TiCl_4 avec PCl_5 et avec l'oxyde d'éthyle, **1**, 546, 565, 566. — Réduct. de l'azotate d'éthyle par l'alcool, **1**, 566. — Sur une combin. de TiCl_4 et de chlorure de benzyle, **2**, 611.
- BERTRAND (A.). Voy. A. RICHARD.
- BERTRAND (A.) et FINOT (Ét.). Dér. bromés accompagnant la format. de

- l'éther bromhydrique, 2, 28. — Réactions de SbCl_3 sur CS_2 , 2, 201.
- BIELEFELDT (Max). Dér. de l'isodurool, 2, 692.
- BINDER (F.). Sur les urées de la diméthylparaphénylènediamine, 1, 37.
- BIRNBAUM (C.). Nouv. base iridique, 2, 158.
- BIRNBAUM (C.) et MAHN (M.). Action de l'anhydride carbonique sur la chaux anhydre, 2, 18.
- BISCHOF (G.). Dosage de petites quantités de Pb, 1, 233.
- BISCHOF (O.). Voy. O. WALLACH.
- BISCHOFF. Voy. Th. WEYL.
- BIZZARI (D.). Voy. G. CAMPANI.
- BLANKENHORN (E.). Voy. A. GAMGER.
- BLATTNER (G.). Voy. W. MIGNER.
- BLEIBTREU (H.). Voy. O. WALLACH.
- BLEUNARD (A.). Action de la triméthylamine sur le sulfure de carbone, 1, 13.
- BODEWIG (C.). Sur les acides nitrobenzoïques de Fittica, 2, 525.
- BÖTTINGER (C.). Sur les deux variétés de thialdehyde benzoïque, 1, 75. — Teneur en eau du glycolate de calcium, 1, 307. — Sur l'acétylénure, 1, 363. — Action de l'aniline sur le chlorure de benzylène, 1, 365. — Nouv. méth. de prépar. de l'acide sulfodilactique, 2, 254. — Décomp. de l'acide mésoxalique par H_2S , 2, 370.
- BOGOMOLETZ. Action du zinc-méthyle sur les chlorures d'acétyle mono-, bi- et trichlore, 2, 330.
- BONG (G.). Résidus de la fabricat. des huiles de chistes, 2, 147.
- BORICKY (E.). Analyse chimico-microscopique des minéraux et des roches, 2, 120.
- BOUCHARDAT (G.). Transform. du valérylène en terpillène, 1, 24. — Transform. de l'acide tartrique en acides glycolique et pyruvique, 2, 495.
- BOURCART (R.). Action de AzH_3 sur l'acide anthraquinone-sulfonique, 1, 263. — Action de l'aniline sur la safranine et la mauvéine et procédé de prépar. de la géranosine, 2, 195.
- BOURGOIS (L.). Voy. A. VERNEUIL.
- BOURGOIS (L.) et VERNEUIL (A.). Production artificielle de la scorodite, 1, 49, 151.
- BOURGOIN (Edme). Electrolyse de l'acide malonique, 1, 417. — Prépar. de l'acide malonique, 1, 572. — Action ultime du Br sur l'acide malonique, 2, 215.
- BOUTLEROW. Rech. sur l'isotributylène, 1, 538. — Constitut. des polycombinaisons de la chimie minérale, 2, 342.
- BOUTLEROW. Voy. WISCHNEGRADSKY.
- BOUTLEROW et WISCHNEGRADSKY. Sur la cincholuidine (éthylpyridine?) dér. de la cinchonine, 1, 533. — Sur un alcali dér. de la quinine, 2, 43.
- BOVET (V.). Propr. antiseptiques du pyrogallol, 2, 124.
- BRAUNER (B.). Action du cyanate d'argent sur l'iode d'isobutyle, 2, 362. — Transform. moléculaire du groupe isobutyle, 2, 363.
- BREDT (J.) et FITTIG (R.). Sur l'acide pyrotérébique, 2, 654.
- BREMER (G. J. W.). Dédoublément de l'acide malique inactif, 2, 492.
- BREMER (G. J. W.). Voy. E. MULDER.
- BREUER (A.) et ZINCKE (Th.). Action de SO_4H^2 étendu sur l'hydrobenzoïne et sur l'isohydrobenzoïne, 2, 440. — Oxydat. du benzopcarbinol et de l'acétylcarbinol, 2, 568.
- BRIEGER (L.). Sur l'acide cynurénique, 2, 543. — Sur le scatol, 2, 544.
- BRIEGER (L.). Voy. E. BAUMANN.
- BRÜHL (G. W.). Purificat. du Hg, 2, 92.
- BRUNCK (H.) et GRAEBE (C.). Action de NaOH sur la fonte, 2, 561.
- BRUNNER (H.). Acide désoxalique et sa transformat. en acide tartronique, 1, 21.
- BRUYLANTS (G.). Nouv. mode de prépar. de HI et HBr, 2, 468.
- BÜCHNER (E. W.). Bleu d'outremer, 1, 59.
- BUSINE (A.). Voy. E. DUVILLIER.
- BUNGNER (H.). Voy. C. GRAEBE.
- Bussy. Verdissage des conserves aliment. au moyen de la chlorophylle, 2, 619.
- BYK (S.). Désulfurat. du sulfocyanate de guanidine, 1, 205.

C

CABOURS (A.) et DEMARÇAY (E.). Stannopropyles et stannisopropyles, 2, 474. — Stannobutyles et stannamyles, 2, 476. — Acides qui prennent naissance lorsqu'on distille dans un courant de vap. d'eau surchauffée les acides bruts provenant de la saponific. des graisses neutres par SO_4H^2 , 2, 480.

- CANOURS (A.) et ETARD (A.). Rech. sur la nicotine, **2**, 449.
- CALM (A.). Constitut. de l'acide parabannique, **1**, 207. — Dens. de vapeur des acides hydratés ayant un point fixe d'ébull., **2**, 229.
- CAMPANI (G.) et BIZZARI (D.). Sur les hippurates d'isobutyle et de butyle normal, **2**, 527.
- CANNIZZARO (S.) et CARNELUTTI (G.). Dér. de la santonine, **2**, 312.
- CARL (F.). Altérat. de l'iséthionate d'ammonium à une températ. élevée, **2**, 244.
- CARNELLEY (Thomas). Relat. entre la règle de Mendeleïeff et les propr. magnétiques des éléments, **1**, 353. — Dens. de vap. de Sn^2Cl^2 , **2**, 234.
- CARNELLEY (Th.) et O'SHEA (L.T.). Sur le tétrabromure d'étain, **1**, 470.
- CARNELUTTI (G.). Voy. S. CANNIZZARO.
- CARNOT (A.). Prés. du Pb dans le sous-nitrate de Bi, **1**, 195.
- CARO (H.). Voy. C. GRAEBE.
- CAZENEUVE (P.) et IMPERT. Combinais. d'hydrate de chloral et de camphre, **2**, 209.
- CHAPPUIS et LINOSSIER. Prés. du plomb dans le sous-nitrate de Bi, **1**, 195.
- CHASTAING (P.). Combinais. de l'uranium avec les pyrophosphates et les métaphosphates alcalins, **2**, 20.
- CHICHKOFF (L.). Voy. L. CHICHKOFF.
- CHIROKOFF. Acides β -dipropyl- et β -diéthyléthénolactique et oxydat. de l'allyldiméthylcarbinol et du diallylcarbinol au moyen du MnO^4K , **2**, 227.
- CIAMICIAN (G.L.). Produits de la distill. de la gomme-ammoniaque avec la poudre de zinc, **2**, 512.
- CLAESON (P.). Sur les sulfates neutres et acides des alcools méthylique et éthylique, **2**, 49. — Sulfates acides des alcools polyvalents et des hydrates de carbone, **2**, 502.
- CLAESON (P.) et WALLIN (C.). Acides toluène-monosulfonés isomériques, **2**, 419.
- CLAISEN (L.). Rech. sur le cyanure de benzoyle et sur l'acide phénylglyoxylique, **1**, 316. — Sur les amides de l'acide phénylglyoxylique, **1**, 318. — Réact. de l'acide phénylglyoxylique, **2**, 297.
- CLAISEN (L.) et SHADWELL (J.). Synthèse de l'isatine, **1**, 322.
- CLAISEN (L.) et THOMPSON (C. M.). Acide méta-isatique (ou métamido-phénylglyoxylique), **2**, 298.
- CLARKE (F.W.). Dosage électrolytique du mercure, **1**, 283.
- CLARKE (F.W.). Voy. M. BEAVER.
- CLASSEN (Alex.). Séparat. de Fe^{+2} et de Al^{+3} d'avec le manganèse, **1**, 446.
- COALE (R.D.). Voy. IRA REMSEN.
- COLLEY et VAKOVITCH. Prépar. de la saccharose en partant des glucoses, **2**, 326.
- COLSON (Alb.). Rétrogradation des phosphates solubles dans le citrate ammoniacal, **1**, 146, 153. — Rétrogradation des phosphates additionnés de SO^4Ca , **1**, 193. — Fabricat. de l'acide phosphorique, **1**, 563. — Action du soufre sur l'eau, **2**, 66.
- COLSON (Alb.). Voy. P. SCHUTZENBERGER.
- COLSON (Alb.) et BERNARD. Perfectionnement au procédé Weldon pour la régénération du MnO^2 , **1**, 50.
- COLSON (Alb.) et GUÉRET. Procédé de fabricat. de l'acide phosphorique, **1**, 563; **2**, 2.
- CONEN (J.). Quelques dér. de l'éther triéthylque de l'acide citrique, **2**, 371.
- CONRAD (Max). Acide acétopropionique et son identité avec l'acide lévulique, **1**, 16. — Dérivés mono- et bisubstitués de l'acide malonique, **1**, 70. — Ether formyltricarbone, **2**, 243.
- COQUILLION (J.). Action de la vap. d'eau sur les hydrocarb. portés au rouge par les fils de Pd ou de Pt, **1**, 177.
- CORENWINDER (B.). Sur la banane, **2**, 237.
- COSACK (Joseph). Urées substitut. des toluidines isomér., **2**, 252.
- COTTON (S.). Prés. du lévulose dans certaines urines, **1**, 546.
- CRAFTS (J.M.). Densité de quelques gaz à haute température, **1**, 193. — Rem. sur la dens. de vap. de l'iode, **2**, 130.
- CRAFTS (J.M.). Voy. E. ADOR.
- CRAFTS (J.M.). Voy. Ch. FRIEDEL.
- CRAFTS (J.M.) et MEIER (F.). Sur la densité de vapeur de l'iode, **1**, 501, 550; **2**, 2.
- CROW (J.K.). Quelques dér. de l'allyl-acétone, **1**, 182.
- CUSTER (E.). Action de l'éther chlorocarbonique sur la mono- et sur la diamylamine, **1**, 361.

D

DAVIS (G.). Sur les pertes de nitre

- dans les fabriques d'acide sulfurique, **1**, 43, 47; **2**, 316, 318.
- DAVY (E.W.). Réaction du phénol, **2**, 121.
- DEHNST (J.). Voy. C. LIEBERMANN.
- DELACHANAL (B.). Voy. CAMILLE VINCENT.
- DEMARÇAY (Eug.). Préparat. de l'acétonitrile, **1**, 456. — Sur les acides tétrique, oxytétrique et sur leurs homologues, **1**, 516, 575; **2**, 31.
- DEMARÇAY (E.). Voy. A. CAHOURS.
- DEMEL (W.). Sur les phosphates de zinc **1**, 474. — Arséniate de zinc et de cadmium, **1**, 475. — Remarque sur une note de M. Pawel, **2**, 157.
- DEMOLE (E.). Action de O libre sur les molécules bromées où les carbones sont unis par plusieurs liens, **2**, 201.
- DENNSTEDT. Orthothioformate de benzyle, **1**, 274.
- DENZEL (J.). Sur quelques dér. halogénés de l'éthane et de l'éthylène, **2**, 482.
- DESTREM (A.). Acide cholalique, **1**, 187. — Action de CaO et BaO sur différents alcools, **2**, 65.
- DEUTSCH (Alfred). Ethers d'un acide formique tribasique hypothétique, **1**, 179.
- DIANINE. Format. de phénol trichloré par l'action du chlorure de chaux sur le phénol, **2**, 345.
- DITTRICH (E.). Sur la méthyltaurine, la méthyltaurocyamine et la taurocyamine, **1**, 227.
- DOASSANS (E.). Thalictrine, **2**, 85.
- DOASSANS (E.). Voy. M. HANRIOT.
- DOBBIE (J.-J.) et RAMSAY (W.). Sur les produits de décompos. des bases analogues à la quinine. Oxydat. par MnO₄K, **2**, 708.
- DOEBNER (O.). Sur une série de diamines tertiaires observées dans la fabricat. des méthylanilines, **1**, 491. — Combin. du trichlorure de benzyle avec les phénols et les bases tertiaires aromat., **2**, 279.
- DOERNER (O.) et WOLFF (W.). Synth. des oxyacétone par l'introduit. de radicaux acides dans les phénols, **1**, 371.
- DOELTER (C.). Dosage de l'oxyde ferreux dans les silicates, **1**, 446.
- DONATH (E.). Rech. des chromates et de CrO₅ coexistant en solut., **2**, 119. — Dosage du Co et du Ni, **2**, 617.
- DORP (W.-A. van). Voy. S. HOOGEWERFF.
- DRECHSEL (E.). Prépar. de mat. albuminoïdes cristall., **1**, 438. — Chlorure double de palladium et d'urée, **2**, 96.
- DROWN (Thomas). Dosage du Si dans la fonte et dans l'acier, **2**, 716.
- DURIN. Sur les causes d'inversion du sucre de canne, **1**, 211.
- DUVILLIER (E.). Sur les dér. de l'acide méthoxybutyrique normal, **1**, 180. — Sur les acides amidés dérivés des acides α -butyrique et isovalérique, **1**, 204. — Nouv. mode de format. de l'acide diméthylacrylique, **2**, 487.
- DUVILLIER (E.) et BUISINE (A.). Triméthylamine commerciale, **2**, 554.

E

- EDER (J.-M.). Propr. réduct. de l'oxalate ferrosopotassique, **2**, 236. — Nouv. méthode de dosage de FeO en prés. de Fe³O₃ et d'acides organiques, même de sucre de canne, **2**, 615.
- EGGER (E.). Acide bilique dér. de l'acide cholalique, **2**, 57.
- EICHLER (Erw.). Dér. de la série octylique, **2**, 364.
- EISENBERG (L.-J.). Action des acides ferro- et ferricyanhydrique sur les amines, **2**, 398.
- EKSTRAND (A.-G.). Acides nitronaphtoïques, **2**, 801.
- ELANDER (S.-U.). Action des chlorures des acides sulfocongués sur l'urée, **2**, 207.
- ELTÉKOFF (A.). Phénomène des migrations atomiques, **2**, 347.
- ELTÉKOFF (A.). Voy. G. LAGERMARK.
- EMMERLING (O.). Acide abiétique, **2**, 313.
- ENGEL (R.) et DE GIRARD. Sur un mode de production de l'acétal, **1**, 457.
- ENGLBRECHT (Th.). Voy. A. LADENBURG.
- ENGELHORN (Fr.). Sur l'acide méthacrylique, **2**, 655.
- ENGELHORN (Fr.). Voy. C. STAHL et L. LANDSBERG.
- ERLENMEYER (E.). Acides phényllactiques, **2**, 579. — Acides phénylbromolactiques, **2**, 580.
- ERLENMEYER (E.) et KAYSER (A.). Sur les deux bromures isomériques C₅H₆Br₂, **2**, 159.
- ESBACH (G.). Urée, sucre et hypobromite de soude, **2**, 632.
- ESCHERICH (C.). Voy. W. MICHLER.

- ESILMAN (A.). Voy. P. SPENCE.
 ETARD (A.). Sur les sulfates, **1**, 174.
 — Oxydat. de quelques dér. aromat.
1, 211. — Cyanosulfite de potas-
 sium, **2**, 95.
 ETARD (A.). Voy. A. CAHOURS.
 ETARD (A.) et MOISSAN (H.). Prépar.
 de Sell^e et Brill, **2**, 69.

F

- FAHLBERG (C.). Sur le chlorure cré-
 sylsulfureux liquide et sur l'acide
 métacrésylsulfureux qui en dérive,
1, 72.
 FAHLBERG (C.) et REMSEN (Ira). Sur
 l'oxydation de l'orthotoluolsulfa-
 mide, **1**, 76.
 FAUCONNIER (Ad.). Dosage de l'urée
 par les hypochlorites et les hypo-
 bromites alcalins, **1**, 102, 147.
 FAUVEL. Voy. A. HENNINGER.
 FERNBACH (Aug.). Produits de l'ac-
 tion de la soude sur la glycérine,
2, 146.
 FEUERLEIN (C.). Sulfo-urées aroma-
 tiques, **2**, 250.
 FILETI (M.). Rech. sur la cinchonine,
1, 92.
 FILETI (M.) et PICCINI (A.). Distillat.
 sèche du chlorhydrate d'éthylamine,
1, 360. — Décompos. remarquable
 du chlorhydrate de phényléthyl-
 amine, **2**, 273.
 FINOT (El.). Voy. A. BERTRAND.
 FISCHER (Em.) et FISCHER (O.). Mat.
 color. du groupe de la rosaniline,
2, 402.
 FISCHER (G.). Mat. color. dér. de l'or-
 tho-amidophénol, **1**, 496.
 FISCHER (O.). Prod. de condens. des
 amines aromat. tertiaires, **2**, 398.
 — Prod. de condens. des aldéhydes
 avec les amines aromat. primaires,
2, 402.
 FISCHER (O.). Voy. Em. FISCHER.
 FISCHLI (H.). Sur l'acide paratoluïque
 et l'acide téréphthalique, **1**, 310.
 FISMER (W.-W.). Sur le tétrachlorure
 de manganèse, **2**, 47.
 FITTIG (R.). Acides non saturés et
 polymérisés, **2**, 373. — Sur quel-
 ques nouv. lactides, **2**, 581.
 FITTIG (R.). Voy. J. BREDT.
 FITZ (A.). Sur les fermentations par
 les schizomycètes, **1**, 188.
 FLAVITZKY (F.). Sur les térébenthènes
 et le terpinol, **1**, 162. — Sur l'hy-
 drate de térébenthène gauche, **1**,
 296. — Quelques propr. des téré-
 benthènes, **2**, 342.
 FLAVITZKY (N.). Loi de variation des
 chal. spécif. des gaz et des vapeurs
 avec la températ., **2**, 335.
 FLEKKEL. Extract. de la potasse de
 suint des laines, **2**, 332.
 FRANCHIMONT (A.-P.-N.). Prépar. de
 quelques éthers de l'acide acétique,
2, 354.
 FRANKLAND et LAWBRANCE (Awbrey).
 Sur le stannéthyle, **2**, 690. — Sur
 le plomb-tétréthyle, **2**, 691.
 FRAUDE (G.). Sur l'aspidospermiae,
 alcaloïde de l'écorce de quebracho,
1, 137; **2**, 444. — Emploi de
 l'acide perchlorique comme réactif
 des alcaloïdes, **2**, 445.
 FREDÉ (Pasch.). Sur le prétendu
 acide digallique, **2**, 528.
 FREYTAG (B.). Quelques dér. de l'a-
 cide propionique, **1**, 68.
 FRIEDEL (Ch.). Prépar. d'un isomère
 de la trichlorhydrine, **2**, 129. —
 Synth. de l'acide benzinopentacar-
 bonique, **2**, 627.
 FRIEDEL (Ch.) et BALSOWN (M.). Ac-
 tion du brome sur le diphenylmé-
 thane, **1**, 337. — Action du diphé-
 nylméthane monobromé sur AzH₃,
1, 587. — Nouv. synth. de l'acide
 diphenylacétique, **1**, 589. — Sur
 les produits d'oxydat. de la triéthyl-
 benzine, **2**, 627, 635.
 FRIEDEL (Ch.) et CRAFTS (J.-M.).
 Synth. de l'acide mellique, **2**, 636.
 FRITSCHÉ (P.). Acide oxyphénylacé-
 tique et ses dérivés, **2**, 267.
 FÜRBRINGER (P.). Prés. d'une mat.
 albuminoïde particul. dans l'urine,
2, 126.

G

- GABBA (L.) et TEXTOR (O.). Influence
 de la compos. chim. de l'eau dans
 la prépar. de la soie grège, **1**, 287.
 GABRIEL (S.). Dér. de l'acide sulfa-
 cétique, **2**, 425. — Action de CAH₂
 sur quelques combin. diazoïques,
2, 429.
 GABRIEL (S.) et ZIMMERMANN (J.). Sur
 l'acide dinitrohydrocinnamique et
 ses dérivés, **1**, 313.
 GAMGEE (A.) et BLANKENHORN (E.).
 Sur le protagon, **1**, 439.
 GAUTIER (A.). Observat. sur une note
 de MM. Vincent et Delachanal re-
 lative au cyanure de méthyle, **1**,

545. — Isomères de la phloroglucine, **1**, 532.
- GAYON (U.). Sur le glucose inactif ou sucre neutre, **1**, 242, 253.
- GIACOSA (P.). Prépar. avantag. de l'acide phénolglycolique et acide pyrogallotriglycolique, **2**, 163.
- GIACOSA (P.). Voy. M. NENCKI.
- GIRARD (Aimé). Sur la product. de l'hydrocellulose et sur sa transform. en pyroxyles pulvérulents, **2**, 507.
- GIRARD (Ch.). Procédé de prépar. de la lévulose pure, **1**, 146, 154. — Falsific. et examen chimique des cidres, **2**, 557.
- GIRARD (Ch.) et PABST (J.-A.). Action de quelques chlorures sur l'aniline, **2**, 37.
- GIRARD (de). Voy. R. ENGEL.
- GIRAUD (E.). Sur quelques dér. de l'indigotine, **2**, 530.
- GIRAUD (E.). Voy. J. DE MONTGOLFIER.
- GLADSTONE (J.-H.) et TRIBE (A.). Analogie entre l'action du couple Zn-Cu et celle de H occlus ou naissant, **2**, 48. — Action du couple Zn-Cu sur les mat. organ., **2**, 690.
- GOLDBERG (A.). Acide para-oxysalicylique, **2**, 173.
- GOLDBERG (A.). Voy. R. SCHMITT.
- GOLDSCHMIDT (H.). Voy. REINITZER.
- GOLDSCHMIDT (G.). Voy. L. BARTH.
- GOLDSTEIN (J.). Calcul théorique des points d'ébullit. des hydrocarbures saturés de structure normale, **1**, 163.
- GOLOUBEFF. Dér. dinitrés de la dés-oxybenzoïne, **2**, 345.
- GORGEU (A.). Product. artific. du MnO^2 , **2**, 469.
- GRAEBE (C.). Acide alizarine-sulfureux, **1**, 86. — Constitut. du bleu d'alizarine, **2**, 306. — Prés. de la paraleucaniline dans les résidus de fabricat. de la fuchsine, **2**, 591.
- GRAEBE (C.). Voy. H. BRUNCK.
- GRAEBE (C.) et BUNGENER (H.). Nouv. synth. de la désoxybenzoïne, **2**, 105. — Synth. du chrysène, **2**, 116.
- GRAEBE (C.) et CARO (H.). Sur l'acridine, **2**, 661.
- GRAEBE (C.) et KNECHT (W.). Nouveau carbazol trouvé dans le goudron de houille, **1**, 87. — Synth. du phénylnaphtylcarbazol, **2**, 608.
- GREENE (W.-H.). Sur l'anhydride acétobenzoyne, **1**, 421.
- GRIFF (Ph.). Mat. colorantes nouvelles, **2**, 62.
- GRIESS (P.). Acides amidés à radicaux alcooliques, **2**, 427, 431. — Action de CH^3I sur l'asparagine, **2**, 428. — Action des composés cyanogénés sur le diazobenzol, **2**, 430.
- GRIMAUD (Ed.). Sur une substance colloïde analogue à l'albumine, **1**, 49.
- GRIMAUD (Ed.) et ADAM (P.). Action du brome sur l'épichlorhydrine, **1**, 257. — Action de $CAzH$ sur la dichloracétone symétrique, **1**, 546. — Sur l'acide dichlorolactique, **2**, 29.
- GROTHE (O.). Sur les acides nitrométhaiodobenzoïques et amidométhaiodobenzoïques, **1**, 214.
- GUÉRET. Voy. ALB. COLSON.
- GUNDELACH (Ch.) et PABST (A.). Sur les dér. de l'acide métadiazobenzoyne, **1**, 449.
- GUSTAVSON (G.). Déplacement du Cl par le Br dans les chlorures de carbone, **2**, 322. — Réact. nouv. de Al^3Cl^6 et Al^3Br^6 , **2**, 322. — Action des bromures alcooliques et de C^3Br^6 , en prés. du Al^3Br^6 , sur les hydrocarbures saturés extraits du pétrole, **2**, 325.
- GUTKNECHT (H.). Diagnose des alcools de la série grasse, **1**, 365. — Sur la nitrosoéthylméthylacétone, **2**, 483.
- HABERMANN (J.). Sur la glycyrrhizine, **2**, 377.
- HADDOCK (A.-G.). Dosage volumétr. de SO^4H^+ , du tannin, etc., **2**, 119.
- HALL (L.-B.) et REMSEN (Ira). Prod. d'oxydat. de la cymène-sulfamide, **1**, 217.
- HALLER (A.). Sur un dérivé iodé du camphre, **1**, 181.
- HAMBURGER (S.). Voy. C. LIEBERMANN.
- HANNAY (J.-B.). Essai volumétr. des cyanures, **2**, 119. — Action du Cl sur l'iode, **2**, 686.
- HANRIOT (M.). Sur le glycide, **1**, 20. — Sur la constitution de l'épichlorhydrine, **1**, 148.
- HANRIOT (M.) et DOASSANS (E.). Principe retiré du thalictrum macrocarpum, **2**, 83.
- HARDTUNG (E.). Voy. J. POST.
- HASSENKAMP (H.). Nouv. mode de format. du violet de méthyle, **2**, 592.
- HEINTZ (W.). Chloroplatinat d'urée, **2**, 245. — Prod. d'oxydat. de la diète de la triacétonamine, **2**, 355. — Chromates de triacétonamine, **2**, 359. — Action de C^3H^3I sur la

- triacétonamine, **2**, 644. — Sur l'exist. de l'acétonine, **2**, 644.
- HELL (C.) et MÜHLHAUSER (O.). Prod. d'addit. que l'acide acétique forme avec Br et ClH, **2**, 93. — Prod. d'addit. que l'acide acétique forme avec Br et BrH, **2**, 94. — Action du Br sur l'acide acétique, **2**, 94. — Action de l'argent divisé sur l'éther bromobutyrique, **2**, 570. — Sur les acides C³H⁴O⁴ provenant de l'acide bromobutyrique, **2**, 572.
- HELL (Ch.) et SCHOOP (P.). Sur l'acide dibromocaprique, **1**, 265. — Sur un résidu d'aniline, **1**, 489.
- HELKENBERG (Em.). Voy. F. TIEMANN.
- HEMILIAN. Action du Al³Cl³ sur le chlorure correspondant à l'alcool fluorénique, en solut. dans un excès de benzine ou de toluène, **2**, 326.
- HEMPFL (W.). Dosage de H par absorption, **2**, 117.
- HENNINGER (A.). Réduct. des alcools polyatomiques par l'acide formique, **2**, 195. — Observat. relat. à un travail de M. Pekkharling sur la peptone, **2**, 196.
- HENNINGER (A.) et FAUVEL. Action du Cl sur I et le S, en prés. du CCl⁴, **1**, 98.
- HENRY (Louis). Distillat. sèche du trichloracétate de sodium, **2**, 355. — Oxydat. spontanée de l'acide nitrolactique, **2**, 370.
- HENSGEN (C.). Chromates doubles de Fe et K, de Fe et Am, **2**, 48.
- HERMANN (R.). Densité et volume atomique des métaux du groupe du cérium et de leurs oxydes, **1**, 115.
- HERTH (R.). Synth. du biguanide, **2**, 498.
- HERZFELD (A.). Action de la diastase sur l'amidon, **2**, 538.
- HERZIG (J.). Sur deux nouv. isomères de l'acide cyanurique, **1**, 476.
- HESS (F.). Séparat. de la nitroglycérine et des nitrocelluloses, **1**, 591.
- HESSE (O.). Chlorhydrate de morphine, **2**, 712.
- HEUMANN (C.). Sur l'outremer argentin, **1**, 60. Prépar. et analyse de l'outremer de potassium, **1**, 302.
- HILL (H.-B.). Sur les dér. disubstitués de l'acide acrylique, **2**, 54. — Sur l'acide mucobromique, **2**, 500.
- HILL (H.-B.). Voy. W.-Z. BENNETT.
- HILL (H.-B.). Voy. C.-F. MABERY.
- HINTEREGGER (Fr.). Expér. de diffusion sur des solut. acides de mélanges de sels, **2**, 465.
- HENIG (M.) et ROSENFELD (M.). Sur les dér. sodiques de quelques sucres, **1**, 23. — Sur un nouv. acide, l'acide paragluconique, isomér. avec l'acide gluconique, **2**, 501.
- HERMANN (J. von). Action de CaH² sur l'épichlorhydrine, **1**, 19.
- HOF. Action de AzH³ et des amines sur la phénanthraquinone, **2**, 433.
- HOFFMANN (E.). Rech. du seigle ergoté dans la farine, **2**, 122.
- HOFFMANN (A.-W.). Sur l'isosulfocyanate d'angéyle, **1**, 208. — Sur la pipéridine et sur la pyridine, **1**, 379. — Action de PCI³ sur l'essence de moutarde et sur ses dér., **2**, 161. — Acide méthylpyrogallique et format. du pittacal, **2**, 287. — Diverses expér. de cours : équivalence volumétr. de O et du Cl, analyse de HCl, synth. de l'eau, liquéfact. des gaz, **2**, 349. — Sur le pittacal et sur l'acide eupittonique, **2**, 521. — Action du soufre sur la phénylbenzamide, **2**, 599.
- HOMER (J.). Voy. C. LIEBERMANN.
- HOOGWERFF (S.) et DORP (W. A. van.). Sur l'oxydat. de la quinine par MnO⁴K, **1**, 90. — Sur l'oxydat. de la quinoline, **1**, 92. — Sur les acides carbopyridiques, **2**, 391. — Acides tricarbopyridiques dér. des alcaloïdes du quinquina, **2**, 393.
- HOPPE-SEYLER (F.). Excitat. du pouvoir oxydant de O par H naissant, **2**, 462.
- HORSIN-DÉON (P.). Sucre neutre et sucre interverti, **1**, 256.
- HOUZÉ (A.). Prépar. industr. de l'acide phosphorique au moyen des phosphates naturels, **2**, 190.
- HOWE (Allen B.). Sur l'acide éthylcrotonique, **2**, 651.
- HÜBNER (H.). Acides iodosalicyliques et dér. des acides hydroxybenzoïques, **2**, 286.
- HÜBNER (H.), BABCOCK (S. M.) et SCHAUMANN (H.). Acides nitrosalicyliques et nitrophénols, **2**, 284.
- HÜBNER (H.) et SIMON (E.). Dér. diéthyliques et diamyliques de l'anhydrosalicyldiamidobenzine, **2**, 281.
- HÜFNER (G.). Contribut. à la chimie de la bile, **1**, 233.
- HÜRTER (Ferd.). Pertes de nitre dans les fabriques de SO⁴H², **2**, 315, 317, 320.
- IMBERT. Voy. P. CAZENEUVE.
- INGENHOES (P. H. B.). Etat des sels doubles en dissolut. **2**, 230.

- IONINE (N.). Voy. P. SCHUTZENBERGER.
- J**
- JACKSON (Ed.). Sur les pertes de nitro dans la fabrication de l'acide sulfurique, **1**, 47; **2**, 319.
- JACKSON (C. Loring). Facilité relative de l'éliminat. du Br dans les trois bromures de bromobenzyle, **2**, 526.
- JACKSON (C. Loring) et WHITE (J. Fleming). Sur une synth. de l'anthracène, **2**, 532.
- JACKSON (O.-R.). Voy. AD. BAEYER.
- JACOBSEN (Oscar). Sur les acides mé-sityléno-sulfamiques et sur le second acide oxymésitylénique, **1**, 30. — Sur la constitut. du groupe propyle dans le cymène, **1**, 216. — Oxydat. des méta-xylène-sulfamides, **1**, 221. — Constitut. de l'acide oxymésitylénique, **1**, 225. — Sur l'isocymène, **1**, 319. — Sur l'acide oxyparaxylé-lique, **2**, 55. — Transform. du cymène dans l'organisme animal, **2**, 540. — Oxydat. de l'acide parasulfaminetoluique, **2**, 595.
- JACOBSEN (Oscar et WEINBERG (E.). Acide dibromométa-xylène-sulfoné, **1**, 219.
- JAFFE (M.). Acides sulfurés engendrés par l'organisme après l'ingestion de bromobenzine ou de chlorobenzine, **1**, 441.
- JAHN (H.). Action de PH^{I} sur CS^{I} , **2**, 237.
- JAMES (J. W.). Sur le chloro-sulfocyanure d'éthylène et l'acide β -chloréthylène-sulfureux, **1**, 67.
- JAPP (R.). Action des compos. organo-métalliques sur les quinones, **2**, 278.
- JAY. Influence des sucres sur le dosage de l'urée dans l'urine, **1**, 103, 147, **2**, 80.
- JAWEIN (L.). Voy. F. BEILSTEIN.
- JOERGENSEN (S. M.). Sur les sels chloropurpuréochromiques, **1**, 196.
- JOHNSON (G.-S.). Triiodure d'ammonium, **2**, 46.
- JOHNSON (S.-W.) et JENKINS (E.-H.). Dosage de l'acide phosphorique, **2**, 717.
- JONES (Francis). Action de divers réducteurs sur $\text{MnO}^{\text{I}}\text{K}$, **1**, 471. — Sur l'hydrogène boré, **2**, 687.
- JOULIE (H.). Rétrogradat. des superphosphates, **2**, 553.
- JOURDAN (Fr.). Sur la synth. de l'acide nonylique normal et sur un isomère de l'acide palmitique, **2**, 648.
- JOUSSELIN (L.). Sur la nitrosoguanidine, **2**, 496. — Sur les sels de guanidine, **2**, 497.
- JUNGFLEISCH (Em.). Appareil servant à la prépar. de l'acétylène, **1**, 1.
- JUNGFLEISCH (Em.) et LEFRANC. Lévu-lose cristallisé dér. de l'inuline, **2**, 675.
- JUPTNER (H. de). Séparat. de Au et de Pt et leur dosage dans les alliages, **1**, 448.
- JUSSIEU (F. de). Liquation des alliages de Pb et Sb, **1**, 388.
- K**
- KARLOUKOFF. Synth. de la triacétine $\text{C}^{\text{H}}^{\text{I}}(\text{OC}^{\text{H}}^{\text{I}}\text{O})^{\text{I}}$, **2**, 347.
- KADE (R.). Action du Cl sur le dibenzyle, **2**, 112.
- KAHLBAUM (G.-W.-A.). Acides crotoniques monochlorés, **2**, 488.
- KAJANDER. Vitesse de dissolut. du Mg dans différents acides, **2**, 325.
- KAPOUSTINE. Dosage rapide de CO^{I} atmosphérique, **2**, 219.
- KAPPELER (C.). Sur les dér. diazoïques mixtes, **2**, 589.
- KARETNIKOFF. Sur l'aldéhyde β -chlorobutyrique, **1**, 536.
- KAYSER (A.). Voy. E. ERLENMEYER.
- KEKULÉ (Aug.) et SCHRÖTTER (Hugo). Transform. du bromure de propyle en bromure d'isopropyle, **2**, 485.
- KELBE (W.). Nouv. hydrocarbure dér. de la colophane, **1**, 26.
- KERN (Sergius). Préparat. des plaques d'acier Bessemer, **1**, 239. — Travail de l'acier doux, **2**, 63. — Soudure de l'acier, **2**, 64. — Acier manganésifère, **2**, 64.
- KESSEL (Fr.). Dér. bromés de l'éther acétique, **1**, 14.
- KESSLER (F.). Sur le poids atomique de l'antimoine, **1**, 170.
- KIENLEN (P.). Essai commercial des roches et calcaires bitumineux, **1**, 459.
- KINNICUTT (L.-P.). Voy. R. ANSCHÜTZ.
- KLEIN (D.). Sur les borotungstates, **1**, 466. — Borotungstates de Na, **2**, 23.
- KLIMENKO. Sur l'isomérisie des acides lactiques, **2**, 321.
- KNECHT (W.). Voy. C. GRAEBE.
- KOCH (A.). Mat. color. sulfurées dér.

- de la diméthylphénylène-diamine, 1, 39. — Mat. color. sulfurée dér. de la paraphénylène-diamine, 2, 404.
- LOEWER (H.). Huiles de gaultheria, 1, 82. — Chloro-iodure de mercure, 1, 473. — Dér. substitués du chlorure d'azote, 2, 238. — Réactions de l'éthylamine, 2, 352. — Combin. éthylaminées du Hg, 2, 353. — Combin. de PbCl_2 avec PCl_5 , 2, 562.
- KÖRNIG (H.). Action de CaH_2 et de ClH sur l'éther méthylacéto-acétique, 1, 359.
- KÖNIGS (W.). Sur les produits d'oxydat. de la cinchonine, 1, 98. — Sur la nitroquinoline, 1, 95. — Synthèse de la quinoline par l'allylaniline, 1, 96. — Action des acides azotique et azoteux sur l'acide benzènesulfonique, 1, 364. — Oxydat. de la quinoline par MnO_2 , 1, 385. — Transform. de la piperidine en pyridine, 2, 300. — Action de PCl_5 et de POCl_3 sur le chlorhydrate de cinchonine, 2, 613.
- KONOVALOFF. Action de SO_4H^+ sur l'alcool isobutylique, 2, 338. Action de AzOH sur l'isodibutylène, 2, 331.
- KOSTITCHEFF. Sur les phosphates contenus dans le sel, 2, 241.
- KOURBATOFF (A.). Voy. F. BEILSTEIN.
- KRAEMER (G.). Dosage de l'acétone dans l'alcool méthylique, 2, 618.
- KRAFFT (F.). Sur l'acide laurique et sur sa transform. en acide undécyclique, 1, 541. — Sur les acides tridécylique, pentadécyclique et margarique, 1, 542.
- KRAKAU (A.). Correspondances russe, 1, 158, 205, 533; 2, 42, 85, 219, 321, 478.
- KRAMPS J.-M.-A.). Voy. L. ARONSTEIN.
- KRAUSE (A.). Sur la paraphénylène-diamine, 1, 269.
- KRESTOWNIKOFF. Sur l'aldéhyde de l'acide β -chloropropionique, 1, 535.
- KRESTOWNIKOFF. Voy. MARKOWNIKOFF.
- KRETSCHY (M.). Sur l'acide cynurénique, 2, 543.
- KÜHLMANN (F.). Explosion d'un alambic de platine servant à la concentr. de l'acide sulfurique, 1, 50, 97.
- KUTCHEROFF. Oxydat. de l'acide cholalique, 2, 64, 219.
- L**
- LAAR (C.). Acide paramidophénylsulfureux, 2, 270.
- LACHMANN (G.). Isosulfocyanates de créaïle, 2, 251.
- LADENBURG (A.). Sur la di-isobutylamine, 1, 127. — Déterminat. expériment. des posit. molécul. dans les diamines aromat. 1, 372. — Synth. partielle de l'atropine, 1, 361. — Sur la tropidine, 1, 383. — Dér. de l'acide tropique, 1, 384.
- LADENBURG (A.) et ENGELBRECHT (Th.). Sur deux phénylène-saldéhydines, 1, 374.
- LADENBURG (A.) et RÜCHEIMER (L.). Sur les aldéhydines, 1, 376. — Dérivés de l'orthocrésylènediamine, 2, 470.
- LAGERMARK (G.). Sur la synthèse de l'acide tétrolique, 1, 158.
- LAGERMARK (G.) et ELTKOFF (A.). Synthèse de l'acide pyrotétrébique, 1, 159.
- LAIBLIN (Richard). Dér. bromés de la nicotine, 2, 151.
- LANDMANN (B.). Voy. A. MICHAELIS.
- LANDOLPH (Fr.). Action du BoF_3 sur l'acétone, 2, 240. — Sur deux nouv. acides fluoxyboriques et sur le fluoxyborate d'éthylène, 2, 242. — Analyse des composés organ. renfermant du Fl et du Bo , 2, 547. — Dér. de l'anéthol, 2, 693.
- LANGSBERG (L.). Voy. C. STAHL et Fr. ENGELHORN.
- LANDSHOFF (L.). Voy. C. LIEBERMANN.
- LANDSHOFF (L.). Voy. F. TIEMANN.
- LANGE (A.). Diphenylsulhydantoïne, 1, 44; 2, 248.
- LANGE (A.). Voy. C. LIEBERMANN.
- LATCHINOFF. Oxydat. de l'acide cholalique, 1, 164, 297. — Acide chélocamphorique, 2, 58.
- LAWRANCE (Awbrey). Voy. FRANKLAND.
- LE BEL (J.-A.). Sur le méthylpropylcarbinol actif et sur divers champignons effectuant la combustion totale, 1, 106, 147. — Propylglycol lévogyre, 2, 129. — Limite de la séparat. de l'alcool et de l'eau par la distillat., 2, 474.
- LE BLANC (F.). Notice nécrologique sur P. A. Favre, 1, 392.
- LECHARTIER (G.). Action du pyrogallate de potassium sur AzO , 2, 469. — Dosage des mat. organ. des eaux naturelles, 2, 550.

- LEEDS (Alb. R.). Solubil. de l'ozone dans l'eau, 2, 232. — Influence de la températ. sur la product. de l'ozone et nouv. appareil ozonisateur, 2, 232. — Oxydat. de CO à froid par l'air. en prés. du Ph humide, 2, 234.
- LEFORT (J.). Tungstates des sesquioxides terreux et métalliques, 1, 175.
- LEFRANC. Voy. Em. JUNGLEISCH.
- LEHMANN (Arth.). Sur la constitut. de l'outremer, 1, 61.
- LEMOINE. Combinais. des gaz chlorhydrique et hydrogène phosphoré, 1, 194.
- LENZ (W.). Sur l'acide fluorobenzine sulfoné et sur les points de fusion d'acides benzine-sulfonés substitués, 1, 307.
- LESCOEUR (H.) et RIGAUT (A.). Hydrure de cyanogène solide, 2, 472.
- LETTIS (E.-A.). Phthaléine de l'hématokyline, 2, 311.
- LIEBEN (Ad.). Dens. du Cl à températ. élevée, 2, 460.
- LIEBEN (Ad.) et ZEISEL (S.). Aldéhyde crotonique et ses homologues, 1, 202.
- LIEBERMANN (Ad.). Synth. du cumène, 2, 602.
- LIEBERMANN (C.). Dessiccateur pour l'éther, CS_2 , $CHCl_3$, C_2H_6 , 2, 231.
- LIEBERMANN (C.) et DEMMET (J.). Constitut. de l'anthraxine et de l'oxy-anthraxine, 2, 305.
- LIEBERMANN (C.) et HAMBURGER (S.). Formule de quercétine et de la quercétine, 2, 177.
- LIEBERMANN (C.) et HOMER (J.). Nouv. mode de format. du tétrachlorure de toluène, 2, 510.
- LIEBERMANN (C.) et LANDSHOFF (L.). Combin. de l'éther avec PCl_3 , 2, 588.
- LIEBERMANN (C.) et LANGE (A.). Sur les formules des sulfhydantoïnes, 2, 248.
- LIEBERMANN (C.) et VOELTZKOW. Sur l'anhydride glycolique de l'isocyanate de phényle, 2, 586.
- LINDEMANN (O.). Dosage de O libre dans les mélanges gazeux, 1, 279. — Dosage volumétr. du vanadium, 1, 447.
- LINSSIE. Voy. CHAPPUS.
- LIPP (A.). Sur quelques dér. de l'aldéhyde isobutylique, 2, 573.
- LIPPMANN (Ed. O. de.). Prés. des acides tricarballic et aconitique dans le suc de betterave, 2, 257. — Mat. sucrée produite dans la décompos. de la pupipie, 2, 257.
- LIPPMANN (E.) et STROECKER (W.). Nitrocinol et ses dérivés, 1, 275.
- LOEW (O.). Sur l'oxyde cuivrique ammoniacal comme agent oxydant, 1, 125. — Origine de l'acide hippurique dans l'urine des herbivores, 1, 335. — Product. synthétique de l'acide formique, 2, 479.
- LOUGUININE. Châl. de combust. des alcools propylique normal, isopropylique secondaire et isobutylique, 2, 681.
- LUBAVINE (N.). Sur la nucléine du lait, 1, 295; 2, 44. — Action de la chaux sur l'acétate d'éthyle, 2, 679.
- LUFF (A.-P.). Voy. C. R. ALDER WRIGHT.
- LUNGE (G.). Action de SO_4H_2 sur les acides de l'azote, 1, 142. — Sur les antichlores, 1, 390. — Introd. des produits nitrés dans la fabric. de SO_4H_2 , 2, 314. — Pertes de nitre dans les fabriques de SO_4H_2 , 2, 315.

M

- MABERY (C.-F.) et HILL (H.-B.). Produits d'oxydat. de l'acide diméthylurique, 2, 583.
- MACTEAR (J.). Sur les pertes de nitre dans la fabricat. de l'acide sulfurique, 1, 46; 2, 312.
- MAFFRE et C^{ie}. Nouvel alliage imitant l'or, 1, 238.
- MAGATTI (G.). Sur l'éther éthylenique du pyrogallol, 2, 520.
- MAHN (M.). Voy. C. BIRNBAUM.
- MAILFERT (l'abbé). Influence du froid sur la production de l'ozone, 2, 674.
- MALLET (J.-W.). Acide chlorostannique, 1, 8.
- MALTSCHIEWSKY. Prépar. et propr. du dithionate d'aniline, 1, 638.
- MALY (R.). Sur la nitroso-sulhydantoïne, 1, 131.
- MALY (R.) et ANDRUSCH (H.). Sur la décompos. de la nitroso-sulhydantoïne par la baryte et sur un nouv. acide, l'acide nitrosothioglycolique, 2, 585.
- MANN (C.). Dosage volumétr. du Zn, 1, 269.
- MARCANO (Vicente). Nouv. sulfocyanate de platine, 1, 250.
- MARKOWNIKOFF et KRESTOWNIKOFF. Acide homo-itaconique, 1, 583.
- MARMO (F.). Sur quelques dér. de l'acide uréique, 2, 458.

- MAUMENÉ (E.-J.). Composition de l'ardoise, **1**, 101. — Action du soufre sur l'hyposulfite de baryum, **1**, 147. — Action de ClH sur $\text{C}^{\text{H}}\text{O}$, **2**, 66.
- MAURO (Francesco). Acides complexes contenant de l'acide borique, **1**, 564.
- MAXWELL (Thomas). Acide paranitrophénylacétique, **2**, 426.
- MÉHU (C.). Dosage de l'urée par l'hypobromite de sodium, **1**, 410. — Sur le dosage de l'urée, **2**, 551.
- MEIER (Fr.). Voy. E. ADOR.
- MEIER (Fr.). Voy. J. M. CRAFTS.
- MELDOLA (R.). Action de la nitroso-méthylaniline sur les phénols ne renfermant pas de groupes méthyliques, **2**, 413.
- MELIKOFF (P.). React. de ClH sur l'acide acrylique, **2**, 369. — Sur l'acide oxyacrylique, **2**, 577. — Constitut. des acides chlorolactique et oxyacrylique liquides, **2**, 578. — Sur l'acide bromolactique, **2**, 579.
- MELIKOFF (P.). Voy. WERIGO.
- MENCHOUTKINE (N.). Influence de l'isomérisation des acides monobasiques saturés sur la format. de leurs éthers composés, **2**, 87. — Éthérific. des acides monobasiques non saturés, **2**, 324. — Structure des acides sorbique et hydrosorbique, **2**, 328.
- MENKE (A.-E.). Prépar. des sels du protoxyde d'azote (acide hypoazoïque), **2**, 47.
- MERLING (G.). Sur les phosphates de lithium, **2**, 687.
- MERRIL (N.-F.). Sur le bromure de méthyle, **1**, 124.
- MERZ (V.) et TIBIRICA (J.). Prépar. synthétique de l'acide formique, **2**, 478.
- MERZ (V.) et WEITH (W.). Sur quelques expér. de cours, **2**, 502.
- MERZ (V.) et ZETTER (G.). Sur quelques dér. de la résorcine et de l'orcin, **2**, 516.
- MEYER (C.). Voy. V. MEYER.
- MEYER (E. von). Quelques nouv. composés du platine, **1**, 172.
- MEYER (G.). Action de CO^2 sur quelques cyanamides substituées, **1**, 119.
- MEYER (L.). Purificat. du Hg, **2**, 92.
- MEYER (R.). Dér. de l'acide oxypropylbenzoïque, **1**, 74. — Distillat. sèche de l'hématoxyline, **2**, 310.
- MEYER (R.) et BAUR (A.). Hydroxylation par oxydat. directe, **2**, 603.
- MEYER (R.) et ROSICKI (J.). Dérivés de l'acide oxypropylbenzoïque, **1**, 29.
- MEYER (V.). Réponse à la critique de M. Seelheim, relative à ses expér. sur la densité du chlore, **2**, 351.
- MEYER (V.) et MEYER (C.). Détermin. de la dens. de vap. de quelques composés minér. à une tempér. très élevée, **1**, 112.
- MEYER (V.) et ZÜBLIN (H.). Deux des vapeurs qui attaquent la porcelaine au rouge, **2**, 351. — Sur les chlorures métalliques volatils, **2**, 639.
- MICHAEL (A.). Synth. du phénolglucoside et de l'hélicine, **2**, 374.
- MICHAELIS (A.). Sur un homologue du chlorure de phosphényle, **1**, 309.
- MICHAELIS (A.) et BECKER (P.). Sur le chlorure de bore monophénylé et sur l'atonicité du bore, **2**, 588.
- MICHAELIS (A.) et LANDMANN (B.). Constitut. de l'acide sélénieux, **2**, 638.
- MICHLER (W.) et BLATTNER (G.). Nitration de la phénylamidophénylsulfone, **2**, 107.
- MICHLER (W.) et ESCHERICH (C.). Sur les urées polysubstituées, **1**, 122.
- MICHLER (W.) et MEYER (C.). Action des chlorures sulfoniques sur les amines, **2**, 423.
- MICHLER (W.) et MORO (G.). Action des sulfo-chlorures sur les amines, **2**, 275.
- MICHLER (W.) et SALATWÉ (F.). Action des chlorures sulfoniques sur les amines, **2**, 422.
- MICHLER (W.) et ZIMMERMANN (R.). Sur les urées polysubstituées, **1**, 123.
- MILLER (H. de). Sur l'acide malonique, **2**, 101.
- MILLER (O.). Sur les produits de la distill. sèche du phthalate de calcium, **1**, 537.
- MILLER (W. de). Acide éthylméthyl-oxacétique, **1**, 203. — Acide hydroxyisobutylformique, **2**, 243.
- MILLOT (A.). Fermentat. qui se produisent dans la méthode d'extract. des jus sucrés par diffusion, **1**, 1. — Rétrogradat. des phosphates dans les superphosphates employés en agriculture, **1**, 98, 146. Rétrogradat. des phosphates, **1**, 194. — Propr. du phosphate bicalcique, **1**, 194. — Synth. des mat. miniques, **1**, 262; **2**, 195.
- MILLS (Edm.-J.). Eaux potables, **1**, 470.
- MOEHLAU (R.). Orthodiamidodiphénol, **2**, 104.
- MÖRNER. Combin. des albuminates alcalins avec les terres alcalines et le cuivre, **2**, 125.
- MOISSAN (H.). Sesquioxyde de chrome, **2**, 70. — Fer réduit par H, **2**, 467.
- MOISSAN (H.). Voy. A. ETARD.

MONTGOLFIER (J. de). Dichlorhydrate de térébenthène, **2**, 509. — Isoméries du bornéol, **2**, 509.

MONTGOLFIER (J. de) et GIRAUD (E.). Sur divers iodures et bromures alcooliques, **1**, 12.

MORAWSKI (Th.). Voy. JOH. STINGL.

MORLEY (H. F.). Action de l'acide azoteux sur l'éthylène et sur la diéthylènediamine, **2**, 412. Sur la mono- et la diméthylidioxéthylénamine, **2**, 567.

MORLEY (H. F.). Voy. C. WURSTER.

MORO (G.). Voy. W. MICHLER.

MOTTE (H. de la). Action de PCl_5 et de HI sur l'acide saccharique, **2**, 256.

MUIR (Pattison). Influence du temps et de la masse sur la format. des sels insolubles, **1**, 166.

MÜHLHAUSER (O.). Voy. C. HELL.

MÜLDER (E.). Rech. sur les uréides, **2**, 581.

MÜLDER (E.) et BREMER (G. J. W.). Action de Cl_2O sur l'éthylène, **1**, 11.

MÜLLER (F.-H.-S.) et WIESINGER (F.). Product. de compos. aromat. sulfonés ou sulfnés au moyen des dér. diazoïques et de SO_2 , **2**, 276.

N

NENCKI (M.). Oxydat. de l'acétophénone dans l'économie animale, **1**, 235. — Formule empirique du scatol, **2**, 545.

NENCKI (M.) et GIACOSA (P.). Des bactéries ou leurs germes existent-ils dans les organes d'animaux sains et vivants? **2**, 663.

NENCKI (M.) et SCHAFFER (F.). Action de l'hydrate de chloral sur le sulfocyanate ammoniac, **1**, 117. — Sur la composit. chimique des bactéries de la putréfaction, **2**, 665.

NEVILLE (R.-H.-C.) et WINTHER (A.). Sur l'orthocrésyluréthane, sur l'isocyanate d'orthocrésyle et sur la diorthocrésylurée, **2**, 587.

NIETZKI (R.). Sur la formule de la quinhidrone, **2**, 438.

NIETZKI (R.) et WITT (Otto N.). Dér. amides de la diphenylamine, **2**, 273.

NOBLE et ABEL (F. A.). Rech. sur les subst. explosives, **2**, 555.

NOELTING (E.). Voy. F. REVERDIN.

NORTON (T.-H.) et TCHIEKNIAC (J.). Action du sulfocyanate d'ammonium sur l'acétone monochlorée, **1**, 203.

O

ODERMATT (W.). Format. du phénol par la putréfact. des mat. albuminoïdes, **1**, 230.

OECHSNER DE CONINCK (W.). Prépar. de la diméthylrésorcine pure, **2**, 149.

— Sur les bases fournies par la distill. sèche de la cinchonine, **2**, 193. — Chloraurates de lutidine, **2**, 195. — Sur les bases pyridiques, **2**, 210. — Bases obtenues par la décompos. pyrogénée du nitrite d'amyle, **2**, 626. — Prépar. du cyanhydrate d'éthylvinyle, **2**, 633. — Sels d'or de lutidine, **2**, 634.

OGIER (J.). Liqéfact. de l'hydrogène silicié, **1**, 8.

Oglobine. Rech. sur les pétroles du commerce, **2**, 682.

O'SHEA (L.-T.). Voy. TH. CARNELLEY.

OSSIPOFF. Sur les éthers des acides fumarique et maléique, **2**, 42. — Réduct., en solut. acides, des acides fumarique et maléique substitués, **2**, 346.

OST (H.). Sur l'acide pyroméconique, **1**, 479.

OSTWALD (W.). Déterminat. des affinités par des méthodes chimiques, **1**, 351.

OTHMAR et ZEIDLER (Fr.). Action des oxydants sur les carbures C_6H_{12} , **2**, 159.

OTTO (R.). Action de la chlorhydrine sulfurique sur la sulfobenzide, **1**, 26. — Constitution de la sulfotoluide, **1**, 73.

OUDEMANS (A.-C. jun.). Sur la quinaïne, **1**, 134.

P

PABST (J.-A.). Mode continu de prépar. de l'éther acétique, **1**, 350.

PABST (J.-A.). Voy. CH. GIRARD.

PABST (J.-A.). Voy. CH. GUNDELACH.

PASSAVANT (S.-C.). Sur les nitriles produits par l'action de CaH_2 sur l'aldéhydammoniac, **2**, 644.

PATTERSON (G.). Voy. C.-R.-A. WRIGHT.

PAULI (R.). Format. de graphite par décompos. des dér. cyanogénés, **2**, 134.

- PAVLEVSKI. Sur un acide tiré du *Viscum album*, 2, 348.
- PAWEL (O.). Sur le dinitrosulfure de fer de M. Roussin, 2, 154.
- PEHAL (L.). Action de Cl_2O sur l'éthylène, 1, 12.
- PECHMANN (H. von). Constitut. de l'antraquinone, 2, 533.
- PEIRCE (G.-K.). Voy. EDGAR F. SMITH.
- PELLIEUX (J.) et ALLARY (E.). Application des appareils dialyseurs à membranes à l'extract. de l'iodé des sacs de varechs, 2, 197.
- PENFIELD (R.-L.). Dosage volumétr. du fluor, 2, 546.
- PERKIN (W.-H.). Action de l'anhydride isobutyrique sur les aldéhydes aromatiques, 2, 664.
- PETRI (G.). Rech. du seigle ergoté dans la farine, 2, 122.
- PETRI (R.). Contribut. à la chimie de la chondrine, 1, 231.
- PHILIPP (Jul.). Congélation du brome, 1, 472.
- PHILIPP (J.) et SCHWEBEL (P.). Bronze de tungstène, 2, 553.
- PHIPSON (T.-L.). Mat. color. du *palmella cruenta*, 2, 620.
- PICCARD (J.). Dér. de la cantharidine, 1, 396.
- PICCINI (A.). Voy. M. FILETTI.
- PICKERING (Spencer). Action de l'acide sulfurique sur le cuivre, 1, 470.
- PINNER (A.). Prod. de saponific. du cyanure d'allyle, 2, 367.
- PIRATH (P.). Voy. O. WALLACH.
- PLIMPTON. Action de AzH^3 et des amines sur la naphthoquinone, 2, 434.
- POHL. Sur la pilocarpine, 2, 340.
- POINCARÉ (L.). Dangers de l'emploi de l'alcool méthylique dans l'industrie, 1, 236.
- POLSTORFF (Ch.). Action du ferriocyanure de potassium sur la morphine, 2, 708. — Action du ferriocyanure de potassium sur l'iodure de méthylmorphine, 2, 710. — Sur l'hydrate de méthylmorphine, 2, 711. — Action du chlorure de benzoyle sur la morphine, 2, 711.
- POST (J.) et HARDTUNG (E.). Dér. sulfoniques des nitramidobenzines et des diamidobenzines isomériques, 2, 656.
- POTLITZINE. Action de H sec sur les sels halogènes anhydres, 2, 85. — Déplacements réciproques des éléments halogènes en l'absence de l'eau, 2, 220. — Limites et vitesses des réactions chimiques, 2, 223. — Action de CO_2 sur les papiers ozonoscopiques à l'iodure de potassium, 2, 339.
- PREIS (K.) et RAYMANN (B.). Rech. sur la cholestérine, 1, 187. — Action de l'iodé sur les composés arom. à longues chaînes latérales, 2, 262. — Sur quelques dichromates, 2, 561.
- PREUSSE (C.). Voy. E. BAUMANN.
- PRUNIER (L.) et VARENNE (E.). Produits contenus dans les coques provenant des pétroles d'Amérique, 2, 546, 567.
- PÜTTMACH (W.). Sur les actichlorures de molybdène, 2, 612.

R

- RABUTEAU. Prés. des alcools isopropylique, butylique normal et amylique secondaire dans les huiles et alcools de pommes de terre, 2, 172.
- RAMME (G.). Sur les sulfures de phosphore, 1, 110.
- RAMSAY (W.). Voy. J.-J. DOBBIE.
- RATKE (B.). Sur les biguanides, 1, 121. — Action de l'isocyanate de phényle sur la *diphénylguanidine*, 1, 212. — Rech. sur les sulfo-urées aromatiques, 1, 213.
- RAYMANN (B.). Voy. K. PREIS.
- RAYNAUD (Hip.). Dosage de la glycérine dans les vins, 1, 259.
- REIMER (C.-L.). Voy. F. TIEMANN.
- REINITZER (B.) et GOLDSCHMIDT (H.). Action de quelques métaux et métalloïdes sur POCl_3 ; exist. de l'oxyde de phosphore de Lecerrier, 2, 640.
- RÉMONT (A.). Rech. et dosage des huiles lourdes minérales et de résine, des huiles grasses, etc., dans les huiles du commerce, 1, 404, 535.
- REMSEN (Ira). Oxydat. des xylène-sulfamides, 1, 222.
- REMSEN (Ira) et COALE (R.-D.). Acide anhydrosulfaminisophtalique, 2, 424.
- REMSEN (Ira). Voy. C. FARLBERG.
- REMSEN (Ira). Voy. L.-B. HALL.
- RENOUL. Voy. URRAIN.
- REVERDIN (F.) et NOELTING (E.). Sur les positions α et β dans la naphthalène, 1, 107.
- RHALIS (Maliakas). Sur l'acide orthobromobenzoïque, 2, 523.
- RICHARD (A.) et BERTRAND (Arin.). Platinocyanure double de Mg et de K, 2, 630.
- RICHE (Alf.). Note sur les eaux de la Bourboule, 1, 452.
- RICHTER. Dosage du carbone dans les aciers, 1, 236.

- RICKMANS (R.). Sur la constitution de l'outremer, **1**, 64.
- RIEDEL (C.). Constitut. de la nitrosodiméthylmétatoluidine, **2**, 709.
- RIEDEL (C.). Voy. C. WURSTER.
- RIGAUT (A.). Voy. H. LASCÈUR.
- RILLIET (A.-A.). Voy. E. ADOR.
- RINNE (A.). Sur le bleu d'outremer, **1**, 304.
- RIABININE. Éthers méthylique et éthylique du diéthylcarbinol et acide β -méthoxyglutarique, **2**, 226.
- ROCQUES (X.). Sur la perforation des réservoirs de zinc et sur l'attaque des tuyaux de plomb par les eaux, **1**, 499.
- RODEWALD (H.) et TOLLENS (B.). Pourv. réduct. du sucre de lait sur la liqueur cuproscalcine, **1**, 23.
- ROEMER (H.). Voy. E. SCHENCK.
- ROESSLER (C.). Dosage du manganèse, **1**, 281.
- ROSENFELD (Max.). Rech. sur le chlorure cuivreux, **1**, 114.
- ROSENFELD (M.). Voy. M. HOENIG.
- ROSENSTIEHL (A.). Sur la constitution des sels de rosaniline, **1**, 312, 426. — Sur l'exist. des trois rosanilines, **2**, 675.
- ROSER (L.). Voy. C. WURSTER.
- ROSICKI (J.). Voy. R. MEYER.
- RUDEFF. Amines à radicaux tertiaires, **1**, 297. — Essences demoutarde contenant des radicaux tertiaires, **1**, 300.
- RUDOLPH (Ch.). Benzylamine, **2**, 113. — Dér. de l'orthonitraniline, **2**, 272. — Action de FeCl_3 sur l'orthodiamidobenzol, **2**, 404.
- RUDOLPH (F.). Déterm. de la dens. des subst. pulvérul., **1**, 354. — Nouv. procédé pour le dosage de la vapeur d'eau atmosphérique, **2**, 712.
- RÜCHEIMER (L.). Voy. A. LADENBURG.
- RÜNEBERG. Filtration des solut. d'albumine à travers des membranes animales, **2**, 127.
- SAARBACH L. Acide oxyphénylpropionique, **1**, 69.
- SABANÉEFF. Températ. d'ébullit. des dér. halogénés de l'éthylène et de l'éthane, **2**, 323.
- SABATIER (P.). Etude thermochim. des sulfures alcalino-terreux, **2**, 90.
- SALATHÉ (F.). Voy. W. MICHLE.
- SALET (G.). Etude spectroscopique des gaz à haute températ., **2**, 674.
- SALKOWSKI (E.) et SALKOWSKI (H.). Produits de putréfact. des mat. albuminoïdes, **1**, 530. — Transformat. des acides phénylacétique et phénylpropionique dans l'organisme animal, **1**, 334.
- SALKOWSKI (H.). Sur l'acide para-oxyphénylacétique, **1**, 332. — Arsénates de zinc et de cadmium, **1**, 476.
- SALKOWSKI (H.). Voy. E. SALKOWSKI.
- SARRAU et VIEILLE. Chal. de format. du fulmicoton, **1**, 581. — Décompos. du coton-poudre en vase clos, **2**, 556.
- SCHAEFFER (F.). Excrétion du phénol introduit dans l'économie animale, **1**, 229.
- SCHAEFFER (F.). Voy. M. NENCKI.
- SCHAUMANN (H.). Voy. H. HÜBNER et S.-M. BARCOCK.
- SCHNEIB (A.). Voy. C. WURSTER.
- SCHERTEL (A.). Sur la modification grise de l'étain, **1**, 301.
- SCHREURER-KESTNER (A.). Désulfuration des lessives de soude, **2**, 624.
- SCHUCHKOFF (L.). Sur la constitution du lait, **1**, 587. — Hypothèse relative à la formation des divers éléments du moyen de l'éther, **2**, 680. — Recherches sur le lait, **2**, 680.
- SCHIEL (J.). Formation d'ozone en présence d'hydrocarbures, **1**, 176. — Sur la fermentation, **2**, 127.
- SCHIFF (Hugo). Dosage du groupe acétyl au moyen de MgO , **2**, 121. — Constitution de l'acide ellagique, **2**, 168. — Formation de glucosides à plusieurs membres, **2**, 375. — Sur l'acide digallique, **2**, 529.
- SCHMIDT (G.-A.). Nitrophénanthrène et ses dérivés, **2**, 113.
- SCHMIDT (Herm.). Préparation de la triscétine glycérique, **2**, 647.
- SCHMIDT (M. de). Voy. L. BARTH.
- SCHMIDT (M. de). Voy. H. WEIDEL.
- SCHMITT (R.). Constitution du dichlorazophénol, **2**, 108.
- SCHMITT (R.) et GOLDBERG (A.). Action du chlorure de chaux sur l'alcool éthylique, **1**, 380.
- SCHMOEGER. Sur l'acide isomafique, **1**, 69. — Des matières organiques peuvent-elles suppléer le gaz CO_2 dans la nutrition des plantes chlorophylliennes? **1**, 437.
- SCHNEIDER (R.). Action de AzO_3H sur le bismuth renfermant de l'arsenic, **2**, 235.
- SCHROBIG (E.). Voy. C. WURSTER.
- SCHROEFFEL (R.). Dosage du chrome

- et du tungstène dans l'acier et dans leurs alliages avec le fer, **2**, 616.
- SCHOENE (Em.). Existence problématique de l'ozone dans l'atmosphère, **2**, 337. — Décomposition de H^2O^2 en présence des alcalis et des terres alcalines, **2**, 682. — Action de H^2O^2 sur IK, **2**, 683.
- SCHOOP (P.). Voy. CH. HELL.
- SCHREDER (J.). Voy. L. BARTH.
- SCHREIN. (H.). Sur l'orthochlorobenzoparatoluide et sur ses dérivés, **2**, 700.
- SCHREINER (Ph.). Nouvelle base organique trouvée dans l'organisme animal, **2**, 125.
- SCHRÖTTER (Ilugo). Voy. AUG. KÉKULÉ.
- SCHULERUD (L.). Sur les chromates et les dichromates, **1**, 116.
- SCHULTEN (A. de). Reproduction de l'analcime, **2**, 19.
- SCHULTZ (G.). Constitution du phénanthrène, **1**, 272.
- SCHULZ (H.). Action des acides mono- et diphenylarsiniques sur l'économie, **1**, 235.
- SCHULZE (E.). Pouvoir rotatoire spécif. de l'isocholestérine, **2**, 117.
- SCHULZE (E.) et BARBIERI (J.). Sur la présence de la leucine dans les plantules de courges, **1**, 142. — Sur un nouveau glucoside (principe du *lupinus luteus*), **1**, 209.
- SCHULZE (H.). Sur un appareil de cours, **2**, 466.
- SCHUNCK (E.) et RÖMER (H.). Décomposition de l'indican végétal à l'abri de l'air, **2**, 609. — Décomposition de l'acide rubianique par HCl en présence du Hg, **2**, 609. — Sur la reconnaissance simultanée de l'alizarine, de l'isopurpurine et de la flavopurpurine, **2**, 707.
- SCHÜTZENBERGER (P.). Sur l'oxydation de div. mat. organiques sous l'influence de la levûre de bière, **1**, 498. — Sur la composition de l'oxymorphine et de l'oxymorphine, **1**, 498. — Sur l'acide carminique, **1**, 498.
- SCHÜTZENBERGER (P.) et COLSON (A.). Sur le transport des métaux carburables, **2**, 673.
- SCHÜTZENBERGER (P.) et IONINE (N.). Sur les pétroles du Caucase, **2**, 673.
- SCHWARTZ (H.). Sur une nouvelle matière colorante fournie par l'orcine, l'homofluorescéine, et sur ses dérivés, **2**, 702.
- SCHWEBEL (P.). Voy. J. PHILIPP.
- SEELHEIM (E.). Volatilité du Pt dans un courant de Cl, **2**, 351.
- SEELIG (E.). Dérivés de l'acide ma-cique, **2**, 102.
- SEIDEL (O.). Sur les sels de l'acide plombique, **1**, 171.
- SEMLJANIZINE. Allylméthylpropylcarbinol et acide β -méthylpropyléthylénolactique, **2**, 227.
- SENDTNER (R.). Action de l'éther oxalique sur la diméthylparaphénylène-diamine, **1**, 35.
- SENDTNER (R.). Voy. C. WURSTER.
- SETCHENOFF. Substance des globules et de la partie liquide du sang qui absorbent CO^2 , **1**, 165.
- SHADWELL (J.). Voy. L. CLAISEN.
- SICHERER. Matière colorante des bois de santal et de calaitour, **1**, 139.
- SIEBER (Mlle Nadina). Propriétés antiseptiques des acides, **2**, 123.
- SKRAUP (Zd. H.). Sur les produits d'oxydation des alcaloïdes du quinquina, **1**, 89. — Produit d'oxydation de la quinine, **2**, 180. — Constitution des alcaloïdes du quinquina, **2**, 181. — Sur les trois acides monocarboxyridiques et sur l'acide tricarboxyridique, **2**, 388.
- SKRAUP (Zd. H.) et VORTMANN (G.). Sur la cinchonidine, **2**, 184.
- SILVA (R. D.). Sur quelques nouveaux hydrocarbures, **2**, 674.
- SIMON (S.-E.). Combinaison des chlorures de lithium et de magnésium avec les alcools, **1**, 183.
- SIMON (E.). Voy. H. HÜBNER.
- SMITH (Angus). Absorption des gaz par le charbon, **2**, 228.
- SMITH (Ed. F.). Sur une nouvelle base, **2**, 696.
- SMITH (Edgar F.) et PEIRCE (G.-K.). Produits obtenus en nitrant l'acide métachlorosalicylique, **2**, 659.
- SMITH (Watson). Dens. vap. des trois dinaphtyles isomères, **2**, 56. — Synth. de la phénylnaphtaline, **2**, 304. Colorations développées par l'action de $SbCl^3$ et $BiCl^3$ sur quelques composés organiques, **2**, 307. — Action répétée du Cl sur l'isodinaphtyle, **2**, 604.
- SMORAWSKI (St.). Fusion de la rhamnétine avec la potasse, **2**, 310.
- SOKOLOFF. Préparation et propriétés de la nitro-mannite, **1**, 165. — Analyses de l'eau de la rivière Oka, **1**, 538.
- SOMMARUGA (E. de). Action de Azl³ sur les quinones, **1**, 323.
- SOROKINE. Sur l'oxydation du dialyle, **2**, 42, 225. — Formation de l'acide β -méthoxyglutarique, **2**, 226.

- SPENCE (P.) et ESILMANN (A.). Rech. des acides minér. libres, **2**, 63.
- SPRING (W.). Quelques nouv. sels basiques formés par HgS , **2**, 688.
- STAATS (J.). Sur quelques dér. de l'ortho- et de la paratoluidine, **3**, 696.
- STAHL (C.). LANDSBERG (L.) et ENGELHORN (Fr.). Sur les acides hydro-sorbique et sorbique, **2**, 653.
- STCHERRAKOFF. Action du chlorure de butyryle normal sur le zinc-propyle normal, **2**, 347.
- STEBINS (J.-H.). Sur quelques dér. diazoïques, **2**, 658.
- STEIN (G.). Analyse de l'huile employée pour rouge turc, **1**, 286. — Sur l'acide du *drosera intermedia*, **2**, 495.
- STINGL (Joh.) et MORAWSKI (Th.). Régénération du soufre avec les gaz SO_2 et H_2S , **2**, 668.
- STRECKER (W.). Voy. E. LIPPMANN.
- STOHMANN (F.). Méthode calorimétrique, **1**, 169.
- STÜNKEL (Ch.). Sur la daphnétine, **1**, 277.
- SUGUIRA (S.) et BAKER (H.). Sur les vanadates de magnésium, **2**, 688.
- SUIDA (W.). Dér. de l'isatine, **2**, 297. — Action de l'acide oxalique sur le carbazol, **2**, 300.
- T**
- TANATAR (S.). Synth. de l'acide maléique en partant de l'acide dichlor-acétique, **2**, 252. — Sur les acides maléique et malique, **2**, 491. — Sur l'acide dioxifumarique, **2**, 492. — Prépar. de l'acide dioxifumarique pur, **2**, 494.
- TAPPEINER (H.). Oxydat. de l'acide cholalique, **2**, 60.
- TATTERSALL (E.). Réaction caractér. du cobalt, **2**, 118.
- TAWILDAROFF. Action de l'alcool absolu sur l'acroléine en prés. d'acide acétique, **1**, 537. — Action du Cl sur le chlorure d'éthylidène, en prés. de $AlCl_3$, **2**, 346.
- TECHEH. Rech. sur le houblon sauvage, **2**, 346.
- TECHERNIAK (J.). Voy. T.-H. NORTON.
- TECHIRKOFF. Dosage du C et de H dans la houille, **2**, 339.
- TEDESCHI (V.). Acide resorcine-disulfonique, **2**, 277.
- TERREIL (A.). Sur l'acide phytolaccique, **2**, 676.
- TERREIL (A.) et WOLFF (A.). Résine du bois de palissandre, **1**, 435.
- TEXTOR (O.). Voy. L. GABBA.
- THAN (Ch. de). Sur quelques expériences de cours, **1**, 471.
- THIERCELIN (Dr). Prépar. des cendres de varech destinées à l'extract. de l'iode, **1**, 559.
- THOERNER (W.). Sur un composé quinonique contenu dans l'*agaricus atrolomentosus*, **2**, 445. — Nouv. acide contenu dans l'*agaricus integer*, **2**, 447.
- THOMPSON (C.-M.). Voy. L. CLAISEN.
- THOMPSON (W.-P.). Prépar. du Na et du Al dans le convertisseur Bessemer, **2**, 123.
- THOMSEN (Alonzo). Action du cyanate de potassium sur l'épichlorhydrine, **1**, 18.
- THOMSEN (J.). Rech. thermo-chimiques sur la format. des sulfures et des sulfhydrates, **1**, 168. — Rech. thermiques sur les carbonates, **2**, 464.
- THOMSEN (Th.). Rech. chim. sur la composit. du bois, **1**, 494.
- THOMSON (G.-C.). Décompos. des dér. de substitut. des acides gras inférieurs par l'eau, **2**, 647.
- THORPE (T.-E.). Sur l'heptane du *pinus sabiniana*, **2**, 691.
- TIBIRICA (J.). Voy. V. MERZ.
- TIEMANN (F.). Voy. E. BAUMANN.
- TIEMANN (F.) et HELKENBERG (Em.). Sur les aldehydes de l'orcine et leurs dérivés, **1**, 368.
- TIEMANN (F.) et LANDSHOFF (L.). Acides aldéhydoxybenzoïques dér. de l'acide métoxybenzoïque, **2**, 282.
- TIEMANN (F.) et PREUSSE (C.). Détermin. de O et des mat. organ. contenues dans l'eau, **2**, 549.
- TIEMANN (F.) et REIMER (C.-L.). Ombelliférone et ses dérivés, **1**, 366.
- TILDEN (W.-A.). Sur la terpine et sur le terpinol, **1**, 181.
- TILDEN (W.-A.). Voy. H.-E. ARMSTRONG.
- TENNIES (P.). Transformat. de l'acide furfurangélique en acide azélaïque, **1**, 128. — Relat. qui existent entre les acides dibromopyromucique et mucobromique, **1**, 129.
- TOLLENS (B.). Sur l'oxydation de l'acide lévulique, **1**, 267.
- TOLLENS (B.). Voy. H. RODEWALD.
- TORNØE (Herc.). Résultats de l'expédition norvégienne dans les mers du nord, **2**, 233.

TOUGOLESSOFF. Sur l'hydrocarbure $C^{12}H^{14}$, **1**, 533.
 TRIE (A.). Voy. J.-H. GLADSTONE.
 TROOST (L.). Nouv. combin. de ClH avec AzH_3 , **1**, 9. — Dens. de vap. de quelques subst. organ. bouillant à tempér. élevée, **2**, 515.
 TWEEDIE (G. R.). Procédé pour recueillir le fer d'oxyde magnétique, **1**, 239.

U

ULLIK (F.). Silice gélatineuse comme membrane propre à la dialyse, **1**, 10.
 URBAIN et RENOUL. Combin. de $Al^{10}O_5$ avec CO^2 , **2**, 470.
 URECH (F.). Action du carbonate de potassium sur l'aldéhyde isobutylique, **1**, 17; **2**, 360. — Action de quelques reactifs sur la paraldehyde isobutylique, **2**, 361. — Combin. dér. de l'actone par l'action de CyK , $CyKS$, H^2O et HCl , **2**, 361.

V

VAKOVITCH. Voy. COLLEY.
 VARENNE (E.). Voy. L. PRUNIER.
 VARENNE (L.). Passivité du fer, **2**, 129. — Product. d'oxydes metall. cristallisés par le $CaZK$, **2**, 470. — Combin. de l'acide chromique avec FK , **2**, 471.
 VERNEUIL (A.). et BOURGEOIS (L.). Synthèse de la scorodite, **1**, 49, 151.
 VERNEUIL (A.). Voy. L. BOURGEOIS.
 VIEILLE. Voy. SARBAU.
 VILLIERS (A.). Sur l'acide oxalique cristallisé sans eau de cristallisation, **1**, 415. — Prépar. de l'éther sulfurique neutre, **2**, 25.
 VINCENT (Camille). Réactions de la diméthylamine aqueuse sur les dissolut. métalliques, **1**, 156. — Sur la sorbine et sur la sorbite, **2**, 218. — Sur la calcinat. des vinasses de betteraves, **2**, 551.
 VINCENT (Camille) et DELACHANAL (B.). Propr. des mélanges de cyanure de méthyle avec $C^{12}H^{14}O$ et

CH^4O , **1**, 405. — Réponse aux observat. de M. Gautier, **2**, 114.
 VOELTZKOW. Voy. C. LIEBERMANN.
 VOGEL (H.-W.). Nouveau procédé d'analyse spectroscopique, **2**, 518.
 VOLHARD (J.). Séparat. et dosage du Mn , **2**, 714.
 VORTMANN (G.). Voy. ZD. H. SKRAUP.

W

WAGNER (A.). Réduct. de CO^2 par l'oxyde stanneux au rouge, **2**, 687.
 WALLACH (O.) et BISCHOF (O.). Décomposit. de l'acide dichloracrylique par les alcalis, **1**, 182.
 WALLACH (O.) et BLEIBTREU (H.). Sur les composés organiques sulfures, **1**, 182.
 WALLACH (O.) et PIRATH (P.). Sur les thiamides de la série oxalique, **1**, 130.
 WALLIN (C.). Voy. P. CLAESSON.
 WARINGTON (R.). Nitrification, **1**, 167.
 WARTHA (V.). Sur l'analyse du vin, **2**, 618.
 WEIDEL (H.). Sur la berberine, **1**, 38. — Sur les dér. du goudron animal, **2**, 378.
 WEIDEL (H.) et CIAMICIAN (G.-L.). Sur les dér. du goudron animal, **2**, 383.
 WEIDEL (H.) et SCHMIDT (M. de). Product. de l'acide cinchonéronique par la quinine et identité de cet acide avec l'acide pyridine-dicarbolinique, **2**, 182.
 WEIN (E.). Sur les acides gras du beurre, **1**, 363.
 WEINBERG (E.). Voy. OSCAR JACOBSEN.
 WERIGO et MELIKOFF. Sur les acides monochlorolactique et dichloropropionique dér. de l'acide glycerique, **1**, 478.
 WEYL (Th.). Nouv. réaction de la créatinine, **1**, 236. — Dedoublement de la tyrosine dans la putréfaction, **1**, 443.
 WEYL (Th.) et BISCHOFF. Sur le gluten, **2**, 539.
 WHITE (J. Fleming). Voy. C. LORING JACKSON.
 WICHELHAUS (H.). Sur la formule de la quinquiflorée, **2**, 136.
 WICHNEGRADSKY. Fixat. d'hydrogène sur la quinine et sur l'éthylpyridine, **2**, 339.

- WIDMANN (Oscar). Action du chlore sur le β -chlorure naphthylsulfureux et sur une nouv. naphthaline trichlorée, **1**, 82. — Sur l'acide β -dichloronaphthylsulfureux et ses sels, **1**, 84. — Action du Cl sur le chlorure α -naphthylsulfureux et sur la γ -trichloronaphthaline, **2**, 606. — Sur un acide α -dichloronaphthylsulfureux et sur ses sels, **2**, 607.
- WIESINGER (F.). Voy. F.-H.-S. MÜLLER.
- WIGMAN. Rech. sur la bétuline, **1**, 138. — Sur la lactucone, **1**, 139.
- WILLGERODT (C.). Action des solut. alcool. de potasse sur l' α -dinitrochlorobenzine, en solut. dans le même alcool, **1**, 486. — Action des bases sur l' α -dinitrochlorobenzine, en solut. sulfo-carbonique, **1**, 488. — Sur l'éther picrique, **1**, 488.
- WILLM (Ed.). Analyse des eaux de la Bourboule, **1**, 292. — Sur des eaux ferrugineuses et nitrées, **1**, 450.
- WILLS (W.-L.). Poids atomique du tellure, **2**, 685.
- WILM (Th.). Oxydat. partielle de Cr^{2+} pendant la calcination, **2**, 86, 219. — Dosage du chrome, **2**, 549. — Séparation des métaux qui accompagnent les minerais de platine, **2**, 679.
- WINOGRADOFF. Action de $\text{Al}^{3+}\text{Cl}^-$ sur le chlorure d'acétyle, **2**, 325.
- WINTNER (A.). Voy. R.-H.-C. NEVILE.
- WISCHNEGRADSKY (A.). Oxydat. de la collidine, **1**, 378. — Dér. de réduction de la quinoline, **1**, 534.
- WISCHNEGRADSKY (A.). et BOUTLE-ROW. Sur un alcali dér. de la quinone, **2**, 43.
- WISCHNEGRADSKY (A.). Voy. BOUTLE-ROW.
- WITT (Otto N.). Dér. azoïques de la diphenylamine et de la diphenylnitrosamine, **1**, 328. — Nouv. mat. colorantes, **2**, 109.
- WITT (Otto N.). Voy. R. NIETZKI.
- WOLFF (A.). Voy. A. TERREIL.
- WOLFF (C. H.). Rech. du seigle ergoté dans la farine, **2**, 122.
- WOLFF (W.). Voy. O. DOEBNER.
- WOLFRAM (Guido). Prépar. de l'acide perbromique, **2**, 235.
- WRIGHT (C.-R.-A.) et LUFF (A.-P.). Sur quelques points de dynamique chimique, **1**, 166. — Alcaloïdes des véatrums, **2**, 61.
- WRIGHT (C.-R.-A.) et PATTERSON (G.). Sur l'acide citrique contenu dans les mûres, **1**, 433.
- WROBLEWSKY. Séparat. de l'orthoxy-lène de ses isomères, **1**, 538; **2**, 172. — Nouv. xyldine, **2**, 172. — Oxydat. du nitroxyène et nitratio de la xyldine, **2**, 332.
- WURSTER (C.). Dér. méthylés de la paraphénylène-diamine, **1**, 33. — Mat. color. formées par l'action des oxydants sur la diméthyl- et la tétraméthyl-paraphénylènediamine, **2**, 410.
- WURSTER (C.) et BERAN (A.). Parabromodiméthylaniline, **2**, 395. — Action de AzO^3H sur la tribromobenzine, **2**, 396.
- WURSTER (C.) et MORLEY (H.-F.). Sur la tétraméthylmétaphénylènediamine, **2**, 409.
- WURSTER (C.) et RIEDEL (C.). Quelques dér. de la diméthylmétatoluidine, **2**, 414.
- WURSTER (C.) et ROSER (L.). Ferro- et ferri-cyanures des amines tert. et de leurs dér. de substitut., **2**, 396.
- WURSTER (C.) et SCHEIDE (A.). Bromodiméthylaniline, **2**, 394.
- WURSTER (C.) et SCHOBIG (E.). Action des oxydants sur la tétraméthylparaphénylène-diamine, **2**, 407.
- WURSTER (C.) et SENDTNER (R.). Sur la diméthylparaphénylène-diamine, **2**, 405.
- WURTZ (Ad.). Bases dér. de l'aldol-ammoniaque, **2**, 485.
- WYROBOFF (G.). Sur le sulfocyanate de platine de M. Marcano, **1**, 402.

Y

YVER (A.). Séparat. du Cd et du Zn, **2**, 18.

Z

ZAGOMENNY. Prépar. et structure du tétraphényléthane, **2**, 329.

ZEIDLER (Fr.). Voy. OTTMAN.

ZEISEL (S.). Voy. Ad. LIEDEN.

ZETTER (G.). Voy. V. MERZ.

ZIMMERMANN (Cl.). Séparat. des métaux appartenant au groupe du sulfure ammonique, **2**, 713.

ZIMMERMANN (J.). Prépar. d'un diméthylphénylglycolle ou phénylbé-taine, **2**, 430.

ZIMMERMANN (J.). Voy. S. GABRIEL.

- | | |
|---|--|
| ZIMMERMANN (R.). Voy. W. MICHLER. | ZORN (W.). Nouv. mode de format. de |
| ZINCKE (Th.). Action de AzH^3 et des | l'acide hyposazoteux et de l'hydro- |
| amines sur les quinones, 2 , 433. | xylamine, 2 , 89. |
| — Sur l'hydrobenzoïne et sur la se- | ZÜBLIN (H.). Synth. de l'acide isosuc- |
| rie stilbénique, 2 , 489. | cinique, 2 , 101. |
| ZINCKE (Th.). Voy. A. BREUER. | ZÜBLIN (H.). Voy. V. MEYER. |

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOMES XXXIII ET XXXIV, NOUVELLE SÉRIE, ANNÉE 1880, T. 1 ET 2.)

A

- ABIÉTIQUE (Acide). Prépar. Action de ZnCl_2 et de H_2 , 2, 313.
- ACÉTAL. Mode de product. 1, 457.
- ACÉTATE D'ÉTHYLE. Prépar. continue, 1, 350. — Action de CaO à 250-280°, 2, 679.
- ACÉTIQUE (Acide). Action de TiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_5 , 1, 252. — Prod. d'addit. que l'acide acétique forme avec Br et CHI , 2, 93; prod. qu'il forme avec Br et BrH , 2, 94. — Action du Br sur l'acide acétique, 2, 94.
- ACÉTIQUE (Anhydride). Action sur les hydrates de carbone en prés. de ZnCl_2 fondu, 2, 354.
- ACÉTO-ACÉTATES D'ÉTHYLE CHLORÉS. Combin. métalliques, 1, 358.
- ACÉTOBENZOÏQUE (Anhydride), 1, 424.
- ACÉTOBELLIFÉRONÉ. Prépar. Propr. 1, 367.
- ACÉTONE. Action du BoFl_3 , 2, 240. — Dér. obtenus par l'action de CyK , CyKS , H_2O et HCl , 2, 564. — Dosage dans l'alcool méthylique, 2, 618.
- BORIQUE, 2, 241.
- FLUOBORIQUE. Prépar. Propr. 2, 241.
- MONOCHLORÉE. Action du sulfocyanate d'ammonium, 1, 203.
- ACÉTONES. Nouv. mode de format. 1, 126.
- ACÉTONINE. Existence problématique, 2, 644.
- ACÉTONITRILE. Prépar. 1, 456. Propr. 1, 515.
- ACÉTONYL CARBAMINAT. Prépar. 2, 564. — Action de l'oxyde d'argent humide, 2, 565.
- ACÉTO-ORTHOMOPAROXYBENZOÏQUE (Aldéhyde), 2, 698.
- ACÉTOPHENONE. Voy. MÉTHYLBENZOÏQUE.
- ACÉTOPROPIONIQUE (Acide). Sa prépar. et son identité avec l'acide lévulique, 1, 16.
- ACÉTOXINDOL. Prépar. 2, 297.
- ACÉTOXYLIDE, 2, 173.
- ACÉTYLBENZOÏQUE (Acide). Prépar. Propr. 1, 74.
- ACÉTYLCARBINOL. Oxydat. 2, 569.
- ACÉTYLE. Dosage au moyen de MgO , 2, 121.
- ACÉTYLE-DIOXINDOL. Prépar. Propr. 2, 297.
- ACÉTYLENE. Appareil servant à sa prépar. 1, 1.
- ACÉTYLENE-DICARRONIQUE (Acide), 2, 239.
- ACÉTYLÉNURÉE, 1, 363.
- ACÉTYLE-QUERCÉTINE, 2, 178.
- ACÉTYLHYDRINDIQUE (Acide), 2, 297.
- ACÉTYLINDOL, 2, 293.
- ACIDES. Rech. des acides minér. libres dans les prod. commerciaux, 2, 63. — Dens. vap. des acides hydratés ayant un point fixe d'ébullit., 2, 229. — Acide tiré du *Viscum album*, 2, 348. — Acide $\text{C}^{18}\text{H}^{30}\text{O}^2$ contenu dans l'*agaricus integer*, 2, 447. — Décompos. des dér. de substitut. des acides gras inférieurs par l'eau, 2, 647.
- ACIER. Dosage du carbone 1, 238. — Prépar. des plaques d'acier Bessemer, 1, 239. — Travail de l'acier doux, 2, 63. — Soudure de l'acier, 2, 64. — Acier manganésifère, 2, 64. — Dosage du silicium contenu dans l'acier, 2, 716.
- ACONITIQUE (Acide). Prés. dans le suc de betteraves, 2, 257.
- ACRIDINE. Constitut. 2, 602.
- ACRIDIQUE (Acide). Prépar. Propr. 2, 601.
- ACROLÉINE. Action de l'alcool absolu en prés. d'acide acétique, 1, 537.
- ACRYLIQUE (Acide). Dér. disubstitués, 2, 54. — Action de l'acide hypochloreux, 2, 369.
- AFFINITÉ. Déterm. par des méthodes chimiques, 1, 351.
- ALBUMINATES. Combin. des albuminates alcalins avec les terres alcalines et le cuivre, 2, 125.
- ALBUMINE. Filtration des solut. d'al-

- bumine à travers les membranes animales, **2**, 127.
- ALBUMINOÏDES (Mat.).** Extract. et compos. des mat. albumin. des semences de courge, **1**, 140. — Produits de putréfact. des mat. albuminoïdes, **1**, 330. — Prépar. de mat. albuminoïdes cristallisées, **1**, 438. — Prés. d'une mat. albuminoïde particulière dans l'urine, **2**, 126.
- ALCALOÏDES.** Produits d'oxydat. des alcaloïdes du quinquina (*Skraup*) **1**, 89; (*Hoogewerff et van Dorp*) **1**, 90. — Rech. de M. *Filletti* sur la cinchonine, **1**, 92. — Oxydation de la quinoléine (*Hoogewerff et van Dorp*) **1**, 92. — Berbérine (*Weidel*) **1**, 93. — Oxydat. de la quinoléine (*Koenigs*) **1**, 95, 385. — Synth. de la quinoléine (*Koenigs*) **1**, 96. — Rech. sur la quinamine (*Oudemans jun.*) **1**, 134. — Sur l'aspidospermine, alcaloïde de l'écorce de quebracho (*Fräude*) **1**, 137; **2**, 444. — Alcal. des vératrums (*Wright et Luff*) **2**, 61. — Thaliétrine, **2**, 85. — Base organ. trouvée dans l'organisme animal, **2**, 125. — Chiténine dér. de la quinine (*Skraup*) **2**, 180. — Constitut. des alcaloïdes du quinquina (*Skraup*) **2**, 181. — Cinchoténidine (*Skraup et Vortmann*) **2**, 185. — Action de SbCl^3 sur les alcaloïdes, **2**, 308. — *Pilocarpine*, **2**, 341.
- ALCOOL ÉTHYLIQUE.** Action du chlorure de chaux, **1**, 360. — Limite de la séparat. de l'alcool et de l'eau par la distillat. **2**, 474.
- ALCOOLS.** Diagnose des alcools primaires, secondaires et tertiaires de la série grasse, **1**, 305. — Action de CaO et BaO sur différents alcools, **2**, 66. — Réduct. des alcools polyatomiques par l'acide formique, **2**, 195.
- ALDÉHYDES-PHÉNOLS.** Action de l'anhydride acétique, **1**, 53, 98.
- ALDÉHYDINES.** Rech. de *Ladenburg et Rügheimer*, **1**, 376.
- ALDÉHYDOXYBENZOÏQUES (Acides)** dér. de l'acide métoxybenzoïque, **2**, 282.
- ALDOL.** Bases dér. de l'aldol-ammoniac (*Wurtz*) **2**, 485.
- ALIMENTAIRES (Mat.).** Verdissage des conserves au moyen de la chlorophylle, **2**, 619.
- ALIZARINE.** Moyen de la reconnaître en prés. de l'isopurpurine et de la flavopurpurine, **2**, 707.
- ALIZARINE-SULFUREUX (Acide).** Sel sodique, **1**, 86.
- ALLIAGES.** Nouv. alliage imitant l'or, **1**, 238. — Liquat. des alliages de Pb et Sb, **1**, 388.
- ALLYLACÉTONE.** Alcool secondaire qui en dérive, **1**, 182.
- ALLYLDIMÉTHYLCARBINOL.** Oxydat. par MnO^4K , **2**, 228.
- ALLYLMÉTHYLPROPYLCARBINOL.** Prépar. Propr. **2**, 227.
- ALUMINE.** Séparat. du Mn, **1**, 446. — Combin. de Al_2O^3 avec CO^2 , **2**, 470.
- ALUMINIUM.** Prépar. dans le convertisseur Bessemer, **2**, 128, 719.
- AMIDOBENZOÏQUE (Acide).** Combin. avec l'hélicine, **2**, 376.
- AMIDOBUTYRAMIDE (β.).** Chlorhydrate, **2**, 575.
- AMIDOBUTYRANILIDE (β.).** Chlorhydrate, **2**, 576.
- AMIDOBUTYRIQUE (Acide β.)** **2**, 575.
- AMIDOCUMINIQUE (Acide),** **1**, 376. — Combin. avec l'hélicine, **2**, 376.
- AMIDODIMÉTHYLACÉTIQUE (Acide).** Format. Sel de Cu, **2**, 357.
- AMIDODIMÉTHYLPROPIONIQUE (Acide).** Propr. Sels de Ag, chlorhydrate, azotate, chloroplatinate, **2**, 356.
- AMIDODIPHÉNYLAMINE.** Prépar. Sulfate, dér. acétylé, **2**, 274.
- AMIDOHYDROCARBOSTYLE.** Prépar. Action du Br, **1**, 315.
- AMIDO-INDIGO.** Prépar. Propr. **2**, 365.
- AMIDOMÉTAIDOBENZOÏQUE (Acide).** Sels de Ba, Ca, Sr des acides α et β, **1**, 216.
- AMIDONITROHYDROCINNAMIQUE (Acide).** Prépar. Propr. **1**, 314.
- AMIDONITROSALICYLIQUE (Acide α),** **2**, 285.
- AMIDOPHÉNANTHÈNES.** Chlorures des 3 isomères, α, β, γ, **2**, 114.
- AMIDOPROPIONITRILE α).** Prépar. Chloroplatinate, **2**, 645.
- AMIDOPTOMÉCONIQUE (Acide).** Prépar. chlorhydrate, **1**, 481.
- AMIDOSALICYLIQUE (Acide).** Combin. avec l'hélicine, **2**, 376.
- AMINES.** Action des sulfochlorures, **2**, 275. — Produits de condensat. des amines aromat. tertiaires, **2**, 338. — des aldéhydes avec les amines aromat. primaires, **2**, 402. — Action des chlorures sulfoniques sur les amines, **2**, 422, 423. — Action des amines sur les quinones, **2**, 433.
- AMMONIAQUE.** Nouv. combin. de AsH^3 avec HCl, **1**, 9. — Chai. de format. **1**, 505. — Nouv. procédés de fabricat. **2**, 192.
- AMYLBNZHYDROLIQUE (Ether).** Prépar. **1**, 340.
- ANYLIQUE (Alcool) secondaire,** Sa

prés. dans les huiles et alcools de pommes de terre, **1**, 178.
AMYLURÉE. Prépar. **1**, 312.
AMYLURÉTHANE. Prépar. Propr. **1**, 311.
ANALGÈME. Reproduct. **2**, 19.
ANALYSE CHIMICO-MICROSCOPIQUE des minéraux et des roches, **2**, 120.
 — **SPECTRALE**. Spectre d'absorpt. du seigle ergoté, **2**, 122. — Manière de reconnaître Co en prés. du Fe et du Ni, **2**, 548.
 — **VOLUMÉTRIQUE**. Dosage de O actif dans BaO² et H²O², **1**, 148. — Dosage volumétr. de O, **1**, 279. — du Zn, **1**, 290 — du Mn, **1**, 281 — de la diastase, **1**, 284. — Dosage de FeO dans les silicates, **1**, 446. — Séparat. de Fe²O³ et de Al²O³ d'avec le Mn, **1**, 446. — Dosage volumétr. du vanadium, **1**, 447. — Dosage de Au et Pt dans les alliages, **1**, 448. — Dosage de H par absorption, **2**, 117. — Dosage volumétr. de SO²H², du tannin, **2**, 119. — Essai volumétr. des cyanures, **2**, 119. — Dosage volumétr. du fluor, **2**, 546. — Dosage de l'urée, **1**, 102, 105, 147, 410; **2**, 80, 551, 632.
ANÉTHOL. Oxydat. par la chlorhydrino chromique, **1**, 212. — Dihydrure et hexahydrure d'anéthol, **2**, 694.
ANHYDROBENZOYLDIAMIDOBENZÈNE. Dér. diéthyliques et diamyliques, **2**, 231.
ANHYDROORTHOCARBONOBENZOMÉTAMIDOPARATOLUIDE, **2**, 702.
ANHYDROSCFAMINÉTÉRÉPHALIQUE (Acide). Sel de K, **1**, 218. Anilbutyrique (Acide β), **2**, 577.
ANILINE. Action sur le chlorure de benzylène, **1**, 365. — Rech. sur un résidu d'aniline, **1**, 489. — Action de quelques chlorures, **2**, 37. — Nouv. sels d'aniline : chlorate, perchlorate, iodate, fluorhydrate, phthalate, chloracétate, dichloracétate, trichloracétate, **2**, 108. — Action de l'aldéhyde benzoïque en prés. de ZnCl², **2**, 402. — Action du chlorure de xylile, **2**, 689. — Action de AzO²H, **2**, 684. — Action de l'aniline sur C²Cl⁶, **2**, 685.
ANTHRACÈNE. Synth. et constitut. **2**, 532. — Solubil. dans l'alcool absolu et dans le toluène, **2**, 536.
ANTHRAQUINONE. Action de AzH³ sur les dér. sulfoconjugués de l'anthraquinone, **1**, 263. — Constitut. de l'anthraquinone, **2**, 533. — Dér. bromé et hydroxylé, **2**, 534. — Solubil. dans l'alcool absolu et dans le toluène, **2**, 536.
ANTHRAQUINONE-SULFUREUX (Acides).

Modific. χ et ρ : sels de Na, **2**, 305.
ANTHRARUFINE. Constitut. **2**, 305.
ANTICHLORÉ, **1**, 330.
ANTIMOINE. Poids atomique, **1**, 170.
ANTIMONIEUX (Anhydride). Dens. de vapeur, **1**, 114.
ANTISEPTIQUES (Propri.) des acides, **2**, 123. — Propr. antisept. du pyrogallol, **2**, 124.
ARDOISE. Composition de différentes ardoises, **1**, 101, 147.
ARSÉNIATES DE CADMIUM, **1**, 475, 476. — DE ZINC, **1**, 475, 476.
ARSÉNIEUX (Anhydride). Dens. de vapeur, **1**, 114.
ASPARAGINE. Action de CH³I, **2**, 428.
ASPIDOSPERMINE, alcaloïde de l'écorce de quebracho (*Fraude*). Extract. Propr. Dér. salins, **1**, 137. — Sulfate, chlorhydrate, chromate, chloroplatinate, **2**, 444. — Réaction de l'acide perchlorique, **2**, 446.
ATOMES. Phénomène des migrations atomiques, **2**, 347.
ATROPINE. Synth. partielle (*Ladenburg*), **1**, 382.
ATROPIQUE (Acide). Polymérisation, **2**, 373.
AZOPHÉNYLDISULFUREUX (Acide). Sel de K, **2**, 271.
AZOTATE D'ÉTHYLE. Réduct. par l'alcool, **1**, 566.
 — D'HEXANITROXYHOMOFLOURESCÈNE, **2**, 705.
AZOTITE D'OCTYLE. Prépar. **2**, 367.

B

BACTÉRIES. Existence dans les organes d'animaux sains et vivants, **2**, 663. — Compos. chim. des bactéries de la putréfact., **2**, 665.
BANANE. Rech. de M. *Corenwinder*, **1**, 237.
BARIUM-CYANAMIDE. Action de CO², **1**, 120.
BASES. Nouv. base organ. trouvée dans l'organisme animal, **2**, 125. — Nouv. base iridique, **2**, 158. — Bases fournies par la distill. sèche de la cinchonine, **2**, 193. — Bases pyridiques, **2**, 210. — Combin. des bases aromat. tertiaires avec le trichlorure de benzyle, **2**, 279. — Synth. de la quinoléine, **2**, 308. — Nouv. base obtenue par l'action de l'aniline sur le corps C²Cl⁶, **2**, 686.
BENZÉNYLAMIDOPHÉNYLMERCAPTAN, **2**, 602.

- BENZÉNYLORTHOCHRÉSYLÈNEDIAMINE, **2**, 171.
- BENZINESULFINIQUE (Acide). Action des acides azotique et azoteux, **1**, 334.
- BENZHYDROL. Format. Ether benzhydrolique, **1**, 341.
- BENZHYDRYLAMINE, **1**, 589.
- BENZILE. Prépar. **2**, 511.
- BENZINE. Dessiccateur pour C^6H^6 , **2**, 231.
- BENZINOPENTAQUARBONIQUE (Acide). Synth. **2**, 627.
- BENZOATE D'AMYLE. Dens. de vap. **2**, 516.
- D'ÉTHYLE. Dens. de vap. **2**, 516.
- BENZOIQUE (Acide). Action de NaHO en fusion, **2**, 176.
- BENZOIQUE (Aldéhyde). Action de l'anhydride isobutyrique, **2**, 694.
- BENZOYLCARBINOL. Oxydat. **2**, 568.
- BENZYLAMINE. Prépar. Dér. salins, **2**, 113.
- BENZYLMALONATE D'ÉTHYLE, **1**, 71.
- BENZYLSULFACÉTAMIDE, **2**, 426.
- BENZYLSULFACÉTIQUE (Acide). Prépar. Ether éthylique, amide, **2**, 426.
- BERBÉRINE. Sa transform. en acide berbérinique, **1**, 93.
- BERBÉRONIQUE (Acide). Prépar. Propr. Sels de Ag, Ca, Cd, **1**, 94.
- BÉTAÏNES. Format. **2**, 427, 430, 431.
- BÉTULINE. Extract. Propr. (Wigman), **1**, 138.
- BEURRE. Acides gras du beurre, **1**, 363.
- BIGUANIDE. Prépar. Propr. Dér. salins : sulfate, chlorhydrate, azotate, chloroplatinate, **1**, 121. — Synth. du biguanide. Dér. salins, **2**, 499.
- BILE. Rech. de M. Hüfner, **1**, 233.
- BILIQUE (Acide). Prépar. Sels de K, Ba, Pb, Ag, **2**, 58.
- BIOXYDE D'AZOTE. Action du pyrogallate de potassium, **2**, 469.
- DE BARYUM. Sur les dérivés du bioxyde de baryum, **1**, 289.
- DE MANGANÈSE. Perfectionnement au procédé Weldon pour la régénération du MnO^2 , **1**, 50. — Product. artificielle du MnO^2 , **2**, 469.
- BISMUTH. Action de AzO^3H sur Bi exempt de As, **2**, 235.
- BITUME. Essai commercial des roches et calcaires bitumineux, **1**, 459.
- BLEU D'ALIZARINE. Constitut. **2**, 306.
- BOIS. Rech. chim. sur sa compos. **1**, 494.
- BONE. Analyse des compos. organ. renfermant Bo et Fl, **2**, 517. — Atomicité du Bo, **2**, 588.
- BORIQUE (Acide). Acides complexes contenant de l'acide borique, **1**, 564.
- BORNÉOL. Isoméries (de Montgolfier, **2**, 509).
- D'ANETHOL. Voy. HEXAHYDRURE D'ANETHOL.
- BOROTUNGSTATES. Rech. de M. Kleis, **1**, 468. — Rech. de M. Mauro, **1**, 564. — Borotungstates de Na, **2**, 23.
- BROME. Son point de congélation, **1**, 473. — Prod. d'addit. qu'il forme avec les acides acétique et chlorhydrique, **2**, 93. — Prod. d'addit. qu'il forme avec les acides acétique et bromhydrique, **2**, 94. — Action du Br sur l'acide acétique, **2**, 94.
- BROMHYDRIQUE (Acide). Prépar. **2**, 68. — Prod. d'addition formé par l'acide acétique avec Br et BrH, **2**, 94. — Nouv. mode de prépar. de BrH, **2**, 468.
- BROMHYDRO-ÉTHYL-CROTONIQUE (Acide, **2**, 651).
- BROMHYDROQUINONE, **2**, 437.
- BROMINDOPHÉNINE, **2**, 292.
- BROMISATINE. Chlorure, **2**, 294.
- BROMISOBUTYRIQUE (Acide). Décompos. par l'eau bouillante, **2**, 647.
- BROMOBENZINE. Transform. par l'organisme en acide bromophénylmercapturique, **1**, 441.
- BROMOBUTYRATE D'ÉTHYLE. Action de l'argent divisé, **2**, 570.
- BROMOBUTYRIQUE (Acide). Acides isomériques $C^4H^4O^4$ qui en dérivent, **2**, 572. — Décompos. de l'acide α par l'eau bouillante, **2**, 647.
- BROMOCAPROIQUE (Acide). Réduct. par l'amalgame de sodium, action de l'eau et des alcalis, **2**, 653.
- BROMODIMÉTHYLANILINE. Action de AzO^3H , **2**, 394. — C'est un dér. parabromé, **2**, 395. — Ferro-et ferricyanure, **2**, 397.
- BROMODIMÉTHYLMÉTALOLIDINE, **2**, 415.
- BROMOFORME. Résultat de l'action ultime du Br sur l'acide malonique, **2**, 215.
- BROMOFUMARATE DE MÉTHYLE neutre, **2**, 490.
- BROMOLACTIQUE (Acide β .), **2**, 599.
- BROMOMALÉATE D'ÉTHYLE neutre, **2**, 490.
- DE MÉTHYLE neutre, **2**, 490.
- BROMOMÉTHYLANILINE, **2**, 394.
- BROMOPHÉNYLMERCAPTURIQUE (Acide). Prépar. Sel de Ba. Action des alcalis, de ClH , de SO^3H^2 , **1**, 440. — Format. par l'organisme après l'ingestion de bromobenzine, **1**, 441.
- BROMOPROPIONIQUE (Acide α .) Décompos. par l'eau bouillante, **2**, 647.
- BROMOTOLUÈNE Oxydat. par la chlorhydrique chromique, **1**, 211.

- BROMOXYPHÉNYLACÉTIQUE (Acide). Prépar. Sels de Na, Ba, éther éthylique, **2**, 270.
- BROMURES ALCOOLIQUE, **1**, 12.
- D'ALUMINIUM. Théorie des réactions qui s'opèrent sous son influence et réactions nouv. de Al^3Br^6 , **2**, 322.
- DE BROMOBENZYLE. Facilité relat. de l'éliminat. du Br dans les trois bromures isomér., **2**, 526.
- DE CADMIUM. Dens. vap., **1**, 115.
- CHLOROPURPURÉOCHROMIQUE. Prépar., Propr., **1**, 190.
- D'ÉTHYLE. Dér. bromés qui se forment dans sa préparat., **2**, 23.
- D'IODE. Chal. de format., **2**, 15.
- D'ISOPROPYLE dérivé du bromure de propyle, **2**, 485.
- DE MÉTHYLE. Hydrate, **1**, 124.
- DE POTASSIUM BROMURE. Chal. de format., **2**, 17.
- DE PROPYLE. Transform. en bromure d'isopropyle, **2**, 485.
- DE PROPYLENE. Sur les deux bromures isomériques $\text{C}^3\text{H}^5\text{Br}^2$, **2**, 153.
- BUTÉNYLBENZINE (β), **2**, 605.
- BUTÉNYLCINNAMÈNE, **2**, 605.
- BUTYLAMYLAMINE. Prépar., **1**, 209.
- BUTYLIQUE (Alcool) normal. Sa prés. dans les huiles et alcools de pommes de terre, **1**, 178.
- BUTYRANILBÉTAÏNE (β). Oxalate, chlorhydrate, chloroplatinate, **2**, 576.
- BUTYROFURONIQUE (Acide). Prépar. Transform. en acide azélaïque, **1**, 123.
- C**
- CADMIUM. Dosage électrolytique, **1**, 281. — Séparat. du zinc, **2**, 18.
- CALCIUM-CYANAMIDE. Action de CO^2 , **1**, 119.
- CALISTOUR. Mat. color. du bois de calistour, **1**, 140.
- CAMPHE. Dér. iodé (Haller), **1**, 184.
- Combin. avec l'hydrate de chloral **2**, 209.
- CANTHARÈNE. Prop., **1**, 386.
- CANTHARIDINE. Relat. de ses dér. avec l'ortho-série, **1**, 386.
- CAPRYLIQUE (Acide normal). Propr. éthers méthyliques et éthyliques, sel de Ca, dér. amidé, **2**, 481.
- CARBAZOL. Nouv. carbazol trouvé dans le goudron de houille; dérivés acétylé, nitrosé, quinonique, **1**, 87.
- Action de l'acide oxalique sur le carbazol, **2**, 300. — Solubil. dans l'alcool absolu et dans le toluène, **2**, 536.
- CARBONATES. Rech. thermiques sur les carbonates, **2**, 464.
- CARBONE. Dosage du carbone contenu dans la houille, **2**, 339.
- CARBONIQUE (Anhydride). Action sur la chaux anhydre, **2**, 88. — Dosage rapide de CO^2 atmosphérique, **2**, 219. — Réduct. par l'oxyde stanneux au rouge, **2**, 687.
- CARDOPYRIDIQUE (Acides). Rech. de Skraup, **2**, 388. — Rech. de Hoogewerff et van Dorp, **2**, 391.
- CARBURES D'HYDROGÈNE. Voy. HYDRO-CARBURES.
- CARMINIQUE (Acide), **1**, 498.
- CÉVADILLINE, **2**, 62.
- CÉVADINE, **2**, 62.
- CÉVINE, **2**, 62.
- CHALEUR DE COMBUSTION du fulmicoton, **1**, 581. — Chal. de combust. des alcools propylique normal, isopropylique secondaire, isobutylique, **2**, 681.
- DE DISSOLUTION de Cu^2Cl^2 dans HCl (Berthelot), **2**, 76; des alcools saturés dans l'eau (Alexejeff), **2**, 88.
- DE FORMATION des sulfures et sulfhydrates, **1**, 168; de l'acide persulfurique, **1**, 246; de l'ammoniaque, **1**, 505; des oxydes de l'azote, **1**, 504. — Chal. de format. du fulmicoton, **1**, 581. — Chal. de format. de ICl^3 , ICl^2 , IBr^3 , BrCl^3 , KI^3 , KBr^3 , **2**, 15. — Chal. de format. de Cu^2Cl^2 et de Cu^2I^2 , **2**, 77. — Chal. de format. des sulfures alcalino-ferreux, **2**, 90. — Chal. de combin. de Na^2O avec CO^2 , **2**, 328.
- D'HYDRATATION du protoxyde de sodium, **1**, 160.
- SPÉCIFIQUE. Loi de variation des chal. specif. des gaz et des vap. avec la températ., **2**, 335.
- CHAUX. Action de CO^2 sur CaO , **2**, 88.
- CHITÉNINE. Prépar. Propr. Sulfate acide, chloroplatinate, **2**, 180.
- CHLORACÉTIQUE (Acide). Décompos. par l'eau bouillante, **2**, 647.
- CHLORAUATES DE LUTIDINE, **2**, 195, 634.
- CHLORE. Sa densité à températ. élevée, **1**, 193; **2**, 351, 460. — Nouv. procédé de prépar., **2**, 719.
- CHLORÉTHYLENE-SULFUREUX (Acide β). Prépar., **1**, 67.
- CHLORHYDRATE D'ÉTHYLAMINE. Produits de la distillat. sèche, **1**, 360.
- D'HEXAMIDOMONOXYTHOMOFLOUREN-CÉINE, **2**, 706.
- DE MORPHINE, **2**, 712.

- CHLORHYDRINE CHROMIQUE. Action sur le bromotoluène, sur l'anéthol et sur le cymène, **1**, 211.
- SULFURIQUE. Action sur la sulfobenzide, **1**, 26. — sur l'alcool méthylique, **2**, 50. — sur l'alcool éthylique, **2**, 50. — Action sur le glycol, sur la glycérine, sur l'érythrite, sur la mannite et sur les hydrates de carbone, **2**, 503, 505, 507.
- CHLORHYDRIQUE (Acide). Prod. d'addit. qu'il forme avec Br et l'acide acétique, **2**, 93. — Analyse de HCl, **2**, 349.
- CHLORHYDRODEXTROSE—TÉTRASULFURIQUE (Acide). Prépar. Propr. **2**, 505.
- CHLORISOCROTONIQUE (Acide), **2**, 488.
- CHLOROBENZINE. Transform. dans l'organisme en acide chlorophénylmercapturique, **1**, 442.
- CHLOROBROMANILIQUE (Acide). Prépar. **1**, 272.
- CHLOROBUTYRIQUE (Acide). Format. **2**, 369.
- CHLOROBUTYRIQUE (Aldéhyde β), **1**, 536.
- CHLOROCINCHONIQUE (Acide), **1**, 89.
- CHLOROCROTONIQUE (Acide), **2**, 488.
- CHLOROFORME. Dessiccateur pour CHCl_3 , **2**, 231.
- CHLORO-IODURE DE MERCURE. Prépar. Propr. **1**, 473.
- CHLOROLACTIQUE (Acide). Prépar. Prop. **1**, 478. — Format. **2**, 369. — Constitut. de l'acide chlorolactique liquide, **2**, 578.
- CHLOROPHÉNYLMERCAPTURIQUE (Acide). Format. par l'organisme après l'ingestion de chlorobenzine, **1**, 442.
- CHLOROPHYLLE. Verdissage des conserves alimentaires au moyen de la chlorophylle, **2**, 619.
- CHLOROPLATINATE D'URÉE, **2**, 245.
- CHLOROPROPIONIQUE (Aldéhyde β), **1**, 535.
- CHLOROPURPURÉOCHROMATES. Chloroplatinate, fluosilicate, chloromercurate, bromomercurate, iodomercurate, **1**, 199. — Azotate, pentasulfure, hyposulfate, sulfate neutre, **1**, 200. — Sulfate acide, chromate, molybdate, oxalate, picrate, ferroyanure, **1**, 201.
- CHLOROSTANNIQUE (Acide). Format. **1**, 8.
- CHLOROSULFOCYANURE D'ÉTHYLÈNE. Prépar. Propr. **1**, 67.
- CHLOROTÉTRACRYLIQUE (Acide), **2**, 488.
- CHLOROXYCARBONATE D'ÉTHYLE. Action sur la mono- et sur la diamylamine, **1**, 361.
- CHLORURE D'ACÉTYLE. Combin. avec TiCl_4 , **1**, 403. — Action de $\text{Al}^{\text{I}}\text{Cl}_3$, **2**, 325. — Action de zinc-méthyle sur les dér. mono, bi, et trichloré du chlorure d'acétyle, **2**, 331.
- CHLORURE D'ALUMINIUM. Théorie des réactions qui s'opèrent sous l'influence de $\text{Al}^{\text{I}}\text{Cl}_3$ et réactions nouvelles de ce corps, **2**, 322. — Action sur le chlorure d'acétyle, **2**, 325. — Action du Cl sur le chlorure d'éthylidène, en prés. de $\text{Al}^{\text{I}}\text{Cl}_3$, **2**, 346. — Dens. vap. de $\text{Al}^{\text{I}}\text{Cl}_3$, **2**, 639.
- ANTIMONIQUE. Action sur l'acide acétique, **1**, 252. — Action sur CS_2 , **2**, 201.
- D'AZOTE. Dér. substitués, **2**, 238.
- DE BENZOYLE. Combin. avec TiCl_4 , **2**, 631.
- DE BENZYLÈNE. Action de l'aniline, **1**, 365.
- DE BORE MONOPHÉNYLÉ, **2**, 588.
- DE BROME. Chal. de format. **2**, 15.
- DE BROMISATINE. Prépar. **2**, 294.
- DE BUTYRILE (normal). Action sur le zinc-propyle normal, **2**, 347.
- CHLOROPURPURÉOCHROMIQUE. Prépar. Propr. **1**, 197.
- CRÉSYLSULFUREUX liquide, **1**, 72.
- CUIVREUX. Rech. de *Rosenfeld*, **1**, 111. — Dens. vap. **1**, 114. — Chal. de dissolut. et de format. **2**, 76. — Solubil. dans CuCl_2 , **2**, 77.
- α -DICHLORONAPHTYL SULFUREUX. Prépar. **2**, 606.
- D'ÉTHYLIDÈNE. Action du chlore en prés. de $\text{Al}^{\text{I}}\text{Cl}_3$, **2**, 346.
- ÉTHYLSULFURIQUE. Prépar. **2**, 51.
- FERRIQUE. Dens. de vapeur, **1**, 115; **2**, 639.
- D'INDIUM. Dens. de vapeur, **1**, 113.
- DE LITHIUM. Combin. avec les alcools, **1**, 183.
- DE MAGNÉSIUM. Combinais. avec les alcools, **1**, 183.
- DE MERCUROSOCTYLE, **2**, 304.
- NAPHTYLSULFUREUX. Action du Cl sur l'isomère α : tétrachlorure, **2**, 606. — Action du Cl sur l'isomère β , **1**, 82. — Action des chlorures α et β sur la diméthylaniline, **2**, 422.
- DE NITROCHOLESTÉRYLE, **1**, 187.
- D'ORTHONITROBENZOYLE, **1**, 322.
- DE PALLADIAMMONIUM, **2**, 97.
- DE PALLADIUM ET D'AMMONIUM, **2**, 97.
- DE PALLADIUM ET D'URÉE, **2**, 96.
- DE PHOSPHÉNYLE. Prépar. Homologue supér. de ce corps, **1**, 309.
- DE PROPYLÈNE. Action de la benzine en prés. de $\text{Al}^{\text{I}}\text{Cl}_3$, **2**, 674.
- STANNEUX. Dens. vap. **1**, 114; **2**, 234, 639.

- CHLORURE STANNIQUE. Actions sur l'acide acétique, **1**, 252.
- DE TÉRÉPHTALYLE BROMÉ. Prépar. **1**, 312.
- TRICHLOROMÉTHYLSULFUREUX. Action sur la diméthylaniline, **2**, 275.
- DE ZINC. Dens. vap. **1**, 115. — Action de l'anhydride acétique sur les hydrates de carbone, en prés. du $ZnCl^2$ fondu, **2**, 354.
- CHOLALIQUE (Acide). Produits d'oxydation (*Latchinoff*), **1**, 164, 297; **2**, 58. — (*Destrem*), **1**, 187. — (*Egger*), **2**, 57. — (*Tappeiner*) **2**, 60. — (*Kutcheroff*), **2**, 61.
- CHOLALIQUE (Amide). Prépar. Propr. **1**, 234.
- CHOLÉOCAMPHORIQUE (Acide). Prépar. Propr. sels de Am, Na, K, Ba, Ca, Mg, Cu, Pb, Ag, **2**, 58.
- CHOLESTERINE. Action de AzO^2H fumant, **1**, 187.
- CHOLÉSTÉRIQUE (Acide). Transform. en acide pyrocholéstérique, **2**, 61.
- CHONDRIQUE. Rech. de M. *Petri*, **1**, 231.
- CHROMATES. Rech. des chromates et de l'acide chromique coexistant en solut. **2**, 119.
- DOUBLES de Fe et K, de Fe et Am, **2**, 48.
- DE LITHIUM. Prépar. Propr. **1**, 117.
- DE TRIACÉTONAMINE, **2**, 359.
- CHROME. Précautions à prendre dans le dosage du Cr, **2**, 549. — Dosage du Cr dans l'acier et dans les alliages, **2**, 616.
- CHROMIQUE (Acide). Rech. des chromates et de l'acide chromique coexistant en solut. **2**, 119. — Combinaisons de l'acide chromique avec FlK , **2**, 471.
- CHRYSÈNE. Synth. **2**, 116. — Format. dans la distillat. du lignite, **2**, 534. — Dér. tribromodinitré, **2**, 535. — Solubil. dans l'alcool absolu et dans le toluène, **2**, 536.
- CHRYSOQUINONE. Dér. dibromé et dinitré, **2**, 535.
- CHRYSOQUINONE-DISULFONATE DE BARYUM, **2**, 535.
- CHRE. Falsificat. et examen chim. **2**, 557.
- CINCHOLUTIDINE (éthylpyridine?) **1**, 533.
- CINCHOMÉRONIQUE (Acide). Product. par la quinine et son identité avec l'acide pyridine-dicarbonique, **2**, 182. — Sels de Na, Ca, **2**, 183.
- CINCHONIDINE (Rech. de *Skraup* et *Vortmann*), **2**, 184.
- CINCHONINE. Prod. d'oxydat. **1**, 88, 90. — Rech. de M. *Filetti*, **1**, 92. — Bases fournies par sa distill. sèche, **2**, 193. — Action de PCl^3 et de $POCl^3$ sur le chlorhydrate de cinchonine, **2**, 614.
- CINCHONIQUE (Acide). Rech. de M. *Koenigs*, **1**, 88. — Rech. M. *Skraup*, **1**, 90.
- CINCHOTÉNIDINE. Propr. sulfate, chloroplatinate, **2**, 185.
- CINNAMIQUE (Acide). Polymérisation, **2**, 374.
- CINNAMIQUE (Aldéhyde). Action de l'anhydride isobutyrique, **2**, 695.
- CITRATE TÉTRA-ÉTHYLIQUE. Prépar. **2**, 372.
- TRIÉTHYLIQUE. Prépar. **2**, 371. — Action de PCl^3 et PCl^5 , **2**, 372.
- CITRIQUE (Acide). Prés. dans le suc du *drosera intermedia*, **2**, 495.
- COBALT. Réaction caractérist. **2**, 418. — Manière de reconnaître le Co en prés. de Fe et Ni, **2**, 548. — Dosage du Co, **2**, 617. — Transport du Co à travers le charbon, **2**, 673.
- COLLIDINE. Prod. d'oxydat. **1**, 378. — Chloroplatinate, **2**, 213.
- COLLOÏDES. Subst. colloïde analogue à l'albumine, **1**, 49.
- COLOPHANE. Sa format. au moyen de l'acide abiétique, **2**, 314.
- COLORANTES (Mat.) sulfurées dér. de la diméthylphénylenediamine, **1**, 39.
- Mat. color. des bois de santal et de caliatour, **1**, 139. — Mat. color. dér. de l'orthoamidophénol, **1**, 496. — Nouv. mode de format. du violet de méthyle, **1**, 592. — Quelques mat. color. nouv. **2**, 62. — Nouv. mat. colorantes: bleu, rouge et violet de toluylène, **2**, 109. — Mat. color. obtenue par l'action du trichlorure de benzyle sur le phénol anhydre, **2**, 279. — Constitut. du bleu d'alizarine **2**, 306. — Vert à l'aldéhyde benzoïque, **2**, 309. — Mat. color. du groupe de la rosaniline, **2**, 402. — Mat. color. sulfurées dér. de la paraphénylenediamine, **2**, 404. — Mat. color. dér. de la diméthylparaphénylènediamine, **2**, 405, 411. — Mat. color. dér. de la tétraméthylparaphénylène-diamine, **2**, 407, 411. — Mat. color. dérivées de la nitrosodiméthylaniline, **2**, 413. — Palmelline, mat. color. du *palmella cruenta*, **2**, 620. — Nouv. mat. color. fournies par l'orcine, l'homofluoresceïne, **2**, 702.
- COTON-POUDRE. Décompos. en vase clos, **2**, 556.
- COUPLE ZINC-CUIVRE. Analogie entre son action et celle de l'hydrogène occlus ou naissant, **2**, 48. — Action sur les mat. organ., **2**, 690.

CRÉATININE. Nouv. réaction, **1**, 236.
 CRÉSYLÉNANISALDÉHYDINE, **1**, 378.
 CRÉSYLÉNEDISULFACÉTIQUE (Acide). Prépar. **2**, 425.
 CRÉSYLÈNEFURFURALDÉHYDINE. Prépar. chlorure, chloroplatinate, **1**, 377.
 CRÉSYLSUCCINAMIDE. Prépar. des dérivés ortho et para, **1**, 80.
 CRÉSYLSUCCINAMIQUE (Acide). Prépar. des dér. ortho et para. Sels de Ba, **1**, 80.
 CRÉSYLSUCCINIMIDE. Prépar. des dérivés ortho et para, **1**, 79.
 CROTONIQUE (Acide). Isomérisie des acides crotoniques monochlorés, **2**, 488.
 CROTONIQUE (Aldéhyde). Rech. de MM. *Lichen* et *Zeisel*, **1**, 202.
 CUIVRE. Action de SO^4H^2 , **1**, 470.
 CUMÈNE. Synth. **2**, 692.
 CUMINIQUE (Aldéhyde). Action de l'anhydride isobutyrique, **2**, 695.
 CUMINURIQUE (Acide). Format. Propr. sels de Ba, Ca, Am, K. Réactions des sels alcalins, **2**, 541, 542.
 CYANAMIDES SUBSTITUÉES. Action de CO^2 sur les cyanamides sodique, potassique, calcique, strontique et barytique, **1**, 118.
 CYANAMIDOACÉTIQUE (Acide). Format. **2**, 248.
 CYANATE D'ARGENT. Action sur l'iodure d'isobutyle, **2**, 362.
 CYANHYDRATE D'ÉTHYLVINYLE. Prépar. **2**, 633.
 CYANOGENÈ. Sa combin. directe avec H et les métaux, **1**, 2.
 CYANOMÉLAMIDINE. Format. Propr. **1**, 207.
 CYANOSULFITE DE POTASSIUM, **2**, 95.
 CYANURES. Essai volumétrique, **2**, 119.
 CYANURE D'ALLYLE. Produits de sa saponificat. **2**, 367.
 — DE BENZOYLE. Action de PCl^3 , **1**, 316.
 — DE MÉTHYLE. Propr. des mélanges de cyanure de méthyle avec $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$ et avec ClH^4O , **1**, 406. -- Observat. de M. *Gautier*, **1**, 515. — Réponse aux observat. de M. *Gautier*, **2**, 144.
 — D'OCTYLE, **2**, 367.
 — D'ORTHONITROBENZOYLE. Prépar. **1**, 322.
 CYANURIQUE (Acide). Deux nouv. isomères α et β , **1**, 476.
 CYMÈNE. Oxydat. par la chlorhydrine chromique, **1**, 212. — Constitut. du groupe propyle dans le cymène, **1**, 216. — Transform. dans l'organisme animal, **2**, 540.
 CYMÈNE-SULFAMIDE. Prod. d'oxydat. **1**, 217.

CYNURÉNIQUE (Acide). Action des réactifs (*Kretschy*), **2**, 543. — Action du brome (*Brieger*), **2**, 543.
 CYNURINE. Dér. tribromé, **2**, 544.

D

DAPHNÉTINE. Prépar. Propr. **1**, 277. — Dér. acétylé, bromoacétylé, benzoyle, **1**, 278.
 DÉHYDROMUCIQUE (Acide). Prépar. sels de Ba. Action de l'amalgame de sodium, **2**, 102.
 DENSITÉS. Dens. des métaux du groupe du cérium et de leurs oxydes, **1**, 115. — Détermin. de la dens. des subst. pulvérulents, **1**, 356.
 DENSITÉS DE VAPEUR. Dens. vap. de P^3S^3 , InCl^3 , Cu^2Cl^2 , As^4O^3 , Sn^2Cl^2 , ZnCl^2 , Fe^2Cl^2 , CdBr^2 , **1**, 113, 114, 115. — Densité de quelques gaz à de hautes températures, **1**, 193. — Dens. vap. de l'iode (*Crafts* et *Meier*), **1**, 501, 550; **2**, 2. — Dens. vap. des 3 dinaphtyles isomér. **2**, 56. — Dens. vap. de l'iode (*Crafts*), **2**, 130. — Dens. vap. des acides hydratés ayant un point fixe d'ébullit. **2**, 229. — Dens. vap. de Sn^2Cl^2 , **2**, 234. — Dens. du chlore à haute tempér. **2**, 351, 460. — Dens. des vap. qui attaquent la porcelaine au rouge, **2**, 351. — Dens. vap. de quelques subst. organ. bouillant à températ. élevée, **2**, 515.
 DÉPHOSPHORATION de la fonte, **2**, 720.
 DÉPLACEMENTS RÉCIPROQUES des éléments halogènes, **2**, 73. — Déplacement des métaux par H; du Cl par O, **2**, 85. — Déplacements réciproques des éléments halogènes, en l'absence de l'eau, **2**, 220. — Déplacem. du Cl par le Br dans les chlorures de carbone, **2**, 322. — Déplacem. du Na par H dans Na^2O , **2**, 327. — Déplacement du Hg par Na dans HgO , **2**, 328.
 DÉSOXALIQUE (Acide). Sa transform. en acide tartronique, **1**, 21.
 DÉSOXYBENZOÏNE. Nouv. synth. **2**, 105. — Dér. dinitrés, **2**, 345.
 DÉSULFURATION des soudes et potasses brutes prépar. par le procédé Leblanc, **2**, 623, 624. — Désulfurat. des résidus de pyrite, **2**, 623.
 DEXTROSE-TÉTRASULFURIQUE (Acide), **2**, 506.
 DEXTROSE-TRISULFURIQUE (Acide), **2**, 506.

- DIACÉTONAMINE. Produits d'oxydat. **2**, 355.
- DIACÉTOTOLUYLÈNE-DIAMINE, **1**, 490.
- DIACÉTYLTRIAMIDOBENZOL, **2**, 409.
- DIALLYLCARBINOL. Ethers méthylique et éthylique, **2**, 226. — Oxydat. par MnO^4K , **2**, 228.
- DIALLYLE. Prod. d'oxydat. **2**, 12, 225.
- DIALYSE des sels en solut. acides, **2**, 465. — Dialyse des phosphates alcalins en solut. aqueuse, **2**, 466. — Appareils dialyseurs servant à l'extract. de l'iode des sucs de varechs, **2**, 197.
- DIAMIDOBENZINES ISOMÉRIQUES. Dér. sulfoniques, **2**, 656.
- DIAMIDODIPHÉNYLAMINES. Dér. acétylé, chloroplatinate, **2**, 275.
- DIAMIDOTRIPHÉNYLMÉTHANE, **2**, 402.
- DIAMINES. Déterminat. expériment. des positions molécul. dans les diamines aromat. (*Ladenburg*), **1**, 372. — Série de diamines tertiaires observées dans la fabricat. des méthylanilines, **1**, 491.
- DIAMYLAMINE. Action de l'éther chloroxycarbonique, **1**, 361. — Prépar. **1**, 362.
- DIAMYLURÉE. Prépar. **1**, 362.
- DIAMYLURÉTHANE. Prépar. Propr. **1**, 363.
- DIASTASE. Rech. de M. *Baswitz*, **1**, 284. **2**, 536. — Action sur l'amidon (*Herzfeld*), **2**, 538.
- DIAZOBENZOL. Action de CyK sur le sulfate ou l'azotate de diazobenzol, **2**, 429. — Action des acides ferri- et nitroferricyanhydrique, **2**, 430.
- DIAZOBENZOLSULFUREUX (Acide). Action du nitrothane, du nitrométhane, de l'isonitropropane, du nitro-isobutane primaire, **2**, 590.
- DIAZOIQUES (Combin.). Action de CyH , **2**, 429. — Action des acides ferri- et nitroferricyanhydrique, **2**, 430. — Dér. diazoiques mixtes, **2**, 589. — Quelques dér. diazoiques, **2**, 658. — Struct. des combin. diazoiques, **2**, 684.
- DIAZOTOLUOL. Action de CyK, **2**, 430.
- DIBENZHYDRYLAMINE, **1**, 589.
- DIBENZOYLHYDROQUINONE. Prépar. Propr. **1**, 372.
- DIBENZOYLPHÉNYLGLYCÉRATE DE MÉTHYLE, **2**, 99.
- D'ÉTHYLE, **2**, 99.
- DIBENZOLSULFHYDROXAMIQUE (Acide), **1**, 365.
- DIBENZYLE. Action du chlore : dibenzyle dichloré, **2**, 112.
- DIBENZYLIDÉNAMIDOBENZOÏQUE (Acide). Sels de Ca, Ag, **1**, 376.
- DIBROMACÉTYLÈNE-DICARBO-
- de. Prépar. Sels de Ag, Pb, **2**, 239.
- DIBROMÉTHYLCROTONIQUE (Acide). **2**, 652.
- DIBROMINDIGO. Prépar. **2**, 294.
- DIBROMOCAPRIQUE (Acide). Prépar. Propr. **1**, 265.
- DIBROMOCAPROÏQUE. Propr. Décompos. par l'eau, **2**, 653, 654.
- DIBROMOCHRYSOQUINONE, **2**, 535.
- DIBROMOFUMARIQUE (Acide). Voy. ACIDE DIBROMACÉTYLÈNE-DICARBO-
- NIQUE.
- DIBROMOMÉTAXYLÈNE-SULFONÉ (Acide). Prépar. Sels de Ba, Na, chlorure, amide, **2**, 219.
- DIBROMOPHÉNYLÈNE-DIOXACÉTIQUE. (Acide). **2**, 426.
- DIBROMOPHOSPHANILIDE - SULFUREUX (Acide). Ether éthylique du chlorure, **2**, 271.
- DIBROMOPYRIDINE. Propr. Chloroplatinate, **1**, 382.
- DIBROMOPYROMUCIQUE (Acide). Ses relations avec l'acide mucobromique, **1**, 129.
- DIBROMOQUERCÉTINE. Prépar. Dérivé diacétylé, **2**, 179.
- DIBROMOSUCCINATE ÉTHYLIQUE neutre, **2**, 489.
- MÉTHYLIQUE neutre, **2**, 489.
- DIBROMOSUCCINIQUE (Acide). Action de l'eau, **1**, 544. — Ethers diéthylique et diméthylique, **2**, 489.
- DIBUTYLAMINE. Prépar. **1**, 299.
- DICARBOPYRIDIQUE (Acide). Rech. de *Skraup*, **1**, 90. — Rech. de *Hoogewerff et van Dorp*, **1**, 92. — Sels de Ba, Ca, Ag, **1**, 93; **2**, 392. — Rech. de *Kœnigs*, **1**, 385.
- DICHLORACÉTONE symétrique. Action de CaH_2 , **1**, 546.
- DICHLORACRYLIQUE (Acide). Décompos. par les alcalis, **1**, 182. — Format. au moyen de l'acide mucochlorique, **1**, 543. Sels de Ba, Ca, K, **1**, 544.
- DICHLORAZOPHÉNOL. Constitut. **2**, 106.
- DICHLORHYDRATE DE TÉRÉBENTHÈNE, **2**, 509.
- DICHLORODIBROMOQUINONE, **1**, 271.
- DICHLOROLACTATE D'ÉTHYLE, **2**, 30.
- DICHLOROLACTIQUE (Acide). Prépar. Ether éthylique, **2**, 29.
- DICHLORONAPHTYLSULFUREUX (Acide ?). Prépar. **1**, 82. Sels de K, Am, Ag, Ba, Ca, Pb, Mn, Zn, Cu, amide, **1**, 84. — Isomère α : Sels de K, Na, Ag, Ba, Zn, amide, **2**, 608.
- DICHLOROPROPIONIQUE (Acide), **1**, 479.
- DICHLOROQUINOLINE. Format. par l'hydrocarbostyrol. Reduct. en quino-
- line, **2**, 309.

- DICHLORURES DE TOLANE isomér. **2**, 511.
- DICROMATE D'ARGENT. Prépar. **1**, 116.
- DE BARYUM. Prépar. **2**, 563.
- DE LITHIUM. Prépar. Propr. **1**, 117.
- DE PLOMB. Prépar. **2**, 564.
- DE STRONTIUM. Prépar. **2**, 564.
- DE THALLIUM. Prépar. **1**, 116.
- DICRÉSYLSUCCINIMIDE. Prépar. des dérivés ortho et para, **1**, 81.
- DICYANODIORTHOCRÉSYLGUANIDINE, **2**, 417, 500.
- DICYANODIORTHOCRÉSYLPHÉNYLGUANIDINE, **2**, 500.
- DICYANOTHIORTHOCRÉSYLGUANIDINE(α), **2**, 418.
- DIÉTHYLÈNEDIPIHÉNYLENETÉTRAMINE, **2**, 413.
- DIÉTHYLÉTHYLÉNOLACTIQUE (Acide β), **2**, 228.
- DIÉTHYLIDÈNE-LACTAMIDIQUE (Acide). Voy. ACIDE α -IMIDOPROPIONIQUE.
- DIÉTHYLOXAMIDE. Action de PCl_5 et de H_2S , **1**, 130.
- DIFFUSION des solutions salines acides à travers le papier parchemin, **2**, 465. — Diffus. des phosphates alcalins en solut. aqueuse, **2**, 466. — Diffusion sèche des métaux carburables à travers le charbon, **2**, 673.
- DIGALLIQUE (Acide). Rech. de M. *Freda*, **2**, 528. — Rech. de M. *H. Schiff*, **2**, 529.
- DIHEPTYLACÉTOACÉTATE D'ÉTHYLE. Prépar. **2**, 649.
- DIHYDROXYLE-QUININE. Identité probable avec la chiténine, **2**, 180.
- DIHYDRURE D'ANÉTHOL. Formule rectifiée, **2**, 694.
- DIISÉTHIONATE D'AMMONIUM, **2**, 244.
- DIISOBUTYLAMINE. Action de AzO^+K , **1**, 127.
- DIMÉTHYLACRYLIQUE (Acide). Nouv. mode de format, **2**, 187.
- DIMÉTHYLAMIDOTRIPIHÉNYLMÉTHANE, **2**, 401.
- DIMÉTHYLAMINE. Ses réactions sur les dissolutions métalliques, **1**, 156.
- DIMÉTHYLANILINE. Action du chlorure trichlorométhyleulfureux, **2**, 275. — Produits de condensat. de la diméthylaniline avec l'aldéhyde benzoïque, **2**, 398; avec le cuminol, le méthylal, le chlorure de benzophénone, **2**, 400. — Phtaléine de la diméthylaniline, **2**, 404. — Action des chlorures α - et β -naphtylsulfureux, **2**, 422. — Action du chlorure phénylsulfureux, **2**, 423. — Action du chlorure paracrésylsulfureux, **2**, 424.
- DIMÉTHYLCRÉSYLÈNE-DIAMINE, **2**, 416.
- DIMÉTHYLDIOXÉTHYLÉNAMINE. Prépar. **2**, 568.
- DIMÉTHYLÉTHYLCARBINAMINE. Prépar. Propr. **1**, 299.
- DIMÉTHYLMÉTATOLUIDINE. Action de AzO^+Na , **2**, 414. — Dér. dinitré et monobromé, **2**, 415.
- DIMÉTHYLPARAMIDOPHÉNYLOXAMIDE. Propr. **1**, 36.
- DIMÉTHYLPARAMIDOPHÉNYLOXAMIQUE (Acide). Prépar. Ether éthylique, **1**, 36.
- DIMÉTHYLPARAPHÉNYLÈNE - DIAMINE. Prépar. Propr. Dérivé acétylé, **1**, 33. — Action de l'éther oxalique, **1**, 35. — Di-urée et mono-urée de la diméthylparaphénylène-diamine, **1**, 37. — Sulfo-urée : chlorhydrate, dérivé acétique, **1**, 38. — Mat. color. résultant de l'action du Br en solut. acétique sur la diamine, **2**, 405. — Mat. color. obtenue par l'action du ferricyanure de potassium sur la diamine, **2**, 411.
- DIMÉTHYLPHÉNYLGLYCOCOLLE (ou phénylboctéine). Prépar. **2**, 430.
- DIMÉTHYLPHÉNYLMÉTHANE, **2**, 565.
- DIMÉTHYLPYRROL, **2**, 386.
- DIMÉTHYLRÉSORCINE. Prépar. à l'état de pureté, **2**, 149.
- DIMÉTHYLTRIAMIDOBENZOL, **2**, 403.
- DIMÉTHYLBUIQUE (Acide). Prod. d'oxydat. **2**, 583.
- DINAPHTYLES ISOMÉRIQUES. Dens. vap. **2**, 56.
- DINITRANILINE, **2**, 285.
- DINITRANISOL (α). Prépar. **1**, 426.
- DINITROCHLOROBENZÈNE- α . Action des solut. alcool de potasse, **1**, 426. — Action des bases sur ce corps en solut. sulfocarbonique, **1**, 428.
- DINITROCHOLESTÉRINE. Prépar. **1**, 187.
- DINITROCHRYSOQUINONE, **2**, 525.
- DINITRODIMÉTHYLMÉTATOLUIDINE, **2**, 415.
- DINITROHYDROCINNAMIQUE (Acide). Prépar. **1**, 313. — Ether éthylique. Dér. amide, **1**, 314.
- DINITROORTHOCHLOROBENZOPARATOLUIDE, **2**, 701.
- DINITROPARATOLUIDINE symétrique. Prépar. **2**, 639.
- DINITROPHÉNÉTOL (α), **1**, 426.
- DINITROPHÉNOLS, **2**, 285.
- DINITROPHÉNYLGLYCERINE. Prépar. **1**, 487.
- DINITROSODIÉTHYLÈNEDIPIHÉNYLDIAMINE, **2**, 412.
- DINITROSODIÉTHYLÈNEDIPIHÉNYLDIAMINE, **2**, 412.

DINITROSULFURE DE FER de M. Roussin. Prépar. Analyse, 2, 154.
 DIOTYLE, 2, 365.
 DIORTHOCRÉSYLGUANIDINE, 2, 417.
 DIORTHOCRÉSYLOXALYLGUANIDINE, 2, 417.
 DIORTHOCRÉSYLPARABANIQUE (Acide), 2, 418.
 DIORTHOCRÉSYLSULFOCARBAMIDE, 2, 417.
 DIORTHOCRÉSYLURÉE, 2, 588.
 DIOXYBENZOÏQUE (Acide). Action de NaHO en fusion, 2, 176.
 DIOXYFUMARIQUE (Acide). Prépar. Propr. Sels de K, Ba, Cu, éther éthylique, 2, 493. — Prépar. de l'acide pur, 2, 494.
 DIOXYTRIPHÉNYLMÉTHANE, 2, 280.
 DIPHÉNYLACÉTIQUE (Acide), Nouv. synth. 1, 589.
 DIPHÉNYLACÉTIQUE (Aldéhyde). Form. Action des agents oxydants, 2, 443.
 DIPHÉNYLALDÉHYDE. Voy. ALDÉHYDE DIPHÉNYLACÉTIQUE.
 DIPHÉNYLAMINE. Dér. azoïques, 1, 328. — Action sur la naphthoquinone, 2, 435.
 DIPHÉNYLDIMÉTHYLAMIDOSULFONE, 2, 424.
 DIPHÉNYLDIMÉTHYLURÉE. Prépar. Propr. 1, 123.
 DIPHÉNYLÉNÉCRÉSYLMÉTHANE. Prépar. 2, 326.
 DIPHÉNYLÉNÉPHÉNYLMÉTHANE. Prépar. 2, 326.
 DIPHÉNYLGUANIDINE. Action de l'isocyanate de phényle, 1, 212. — Prépar. de la diphenylguanidine, 1, 213.
 DIPHÉNYLMÉTHANE. Action du brome : dérivés dibromé et monobromé, 1, 337. — MONOBROMÉ. Action sur AzH₃, 1, 387.
 DIPHÉNYLNAFTYLMÉTHANE. Prépar. 2, 326.
 DIPHÉNYLNITROSAMINE. Dér. azoïques, 1, 328.
 DIPHÉNYLPARAXYLYLMÉTHANE. Prépar. 2, 326.
 DIPHÉNYLSULFHYDANTOÏNE. Prépar. Propr. chloroplatinate, 1, 42.
 DIPHÉNYLSULFHYDANTOÏQUE (Acide), 1, 42.
 DIPROPYLÉTHYLÉNOLACTIQUE (Acide β), 2, 227.
 DISTILLATION. Limite de la séparat. de l'alcool et de l'eau par la distillat. 2, 474.
 DISTILLERIES. Calculat. des vinaigres de betteraves, 2, 551.

DISULFURE DE PHOSPHORE. Dens. vap. 1, 110.
 DITHIONATE D'ANILINE. Prépar. et propr. 1, 538.
 DULCITANE-PENTASULFURIQUE (Acide). Sel de Ba, 2, 505.
 DYNAMIQUE CHIMIQUE. Rech. de Wright et Luff, 1, 106. — Influence du temps et de la masse sur certaines réactions (Mair), 1, 106.

E

EAU OXYGÉNÉE. Décompos. en pres. des alcalis (Berthelot), 1, 288. — Stabilité de H²O², 2, 78. — Action de H²O² sur Ag²O et sur Ag, 2, 135. — Action de H²O² sur MnO²K, 2, 140. — Décompos. en pres. des alcalis et des terres alcalines (Schoene), 2, 682. — Action sur IK, 2, 683.
 EAUX. Analyse des eaux de la Bourboute (Willm) 1, 292; (Riche) 1, 452. — Eaux ferrugineuses et nitrées, 1, 450. — Eaux potables, 1, 470. — Attaque des tuyaux de plomb par les eaux, 1, 410. — Analyse de l'eau de la rivière Oka, 1, 538. — Action du soufre sur l'eau, 2, 60. Teneur en air de l'eau de mer, 2, 233. — Synth. de l'eau en quantité notable, 2, 350. — Purificat. des eaux de fabrique renfermant des mat. en suspension, 2, 672. — Dosage de la vapeur d'eau atmosphérique, 2, 712.
 ÉBULLITION. Calcul théorique des points d'ébullition des hydrocarb. saturés de structure normale, 1, 163. — Tempér. d'ébullit. des dér. halogénés de l'éthylène et de l'éthane, 2, 323.
 ÉLÉMENTS. Hypoth. relat. à leur format. au moyen de l'éther, 2, 390.
 ELLAGIQUE (Acide), 2, 164.
 EPICHLORHYDRINE. Sa formule, 1, 6. — Action du cyanate de potassium, 1, 18. — Action de l'acide cyanhydrique, 1, 19. — Sur la constitut. de l'épichlorhydrine, 1, 118. — Action du brome, 1, 257.
 ERRATA, 1, 400.
 ERYTHRITÉ-TÉTRASULFURIQUE (Acide). Prépar. Sels de K, Ba, Pb, 2, 504.
 ERYTHROXYANTHRAQUINONE (ou ortho xyanthraquinone), 2, 534.
 ESSENCE DE MOUTARDE. Action de PCP, 2, 161.
 — — AMIDÉE. Prépar. 2, 163.

ESSENCE DE MOUTARDE AMYLIQUE TER-
TIAIRE, **1**, 300.

— — ANILIDÉE. Prépar. **2**, 163.

— — BUTYLIQUE TERTIAIRE. Prépar.
Prop. **1**, 300.

— — CHLORÉE. Prépar. Prop. **2**, 162.

— Action de l'ammoniaque alcoo-
lique, de l'aniline, **2**, 163.

— — OXYPHÉNYLIQUE. Prépar. **2**, 162.

ETAIN. Modification grise, **1**, 301.

ETHANE (ou hydrure d'éthyle). Ethanes
tetrabromés, **2**, 482. — Dér. halo-
génés de l'éthane, **2**, 483.

ETHÉNYLCRESYLÉDIAMINE. Prépar.
2, 171.

ETHÉNYLTRICARBONIQUE (Acide). Ether
éthylque, **1**, 71.

ETHER (ordinaire). Dessiccateur pour
l'éther, **2**, 231. — Combinais. avec
PCl⁵, **2**, 506.

— ACÉTIQUE. Dérivés bromés, **1**, 14.

— BENZHYDROLIQUE, **1**, 341.

— BROMHYDRIQUE. Dér. bromés du
bromure d'éthyle qui accompagnent
sa format. **2**, 28.

— CHLORHYDRIQUE. Prépar. **2**, 27.

— α -DINITROPHÉNYLLALLYLIQUE, **1**, 487.

— α -DINITROPHÉNYLÉTHYLIQUE, **1**, 486.

— α -DINITROPHÉNYLSOAMYLIQUE, **1**,
487.

— α -DINITROPHÉNYLMÉTHYLIQUE, **1**,
486.

— α -DINITROPHÉNYLPHÉNYLIQUE, **1**,
487.

— α -DINITROPHÉNYLPROPYLIQUE, **1**,
486.

— ÉTHYLBENZHYDROLIQUE (mixte). For-
mat. **1**, 339.

— SULFURIQUE NEUTRE. Prépar. **2**, 25.

ÉTHÉRIFICATION. Etherifie. des acides
monobasiques non saturés : vitesses
initiales et limites de l'étherifie. **2**,
324.

ETHIONIQUE (Acide). Nouv. mode de
format. **2**, 52.

ETHYLAMIDO- α -BUTYRIQUE (Acide), **1**,
204.

ETHYLAMIDO-ISOVALÉRIQUE (Acide), **1**,
204.

ETHYLAMINE. Précipité blanc qu'elle
forme dans une solut. de HgCl², **2**,
352. — Combin. éthylamines du
Hg, **2**, 353.

ETHYLCHLOROQUINOLÉINE. Prépar. Pro-
pr. **2**, 612.

ETHYLCHOTONIQUE (Acide). Sels de Ca,
Ba, éther éthylque, **2**, 651.

ETHYLDIACÉTIQUE CHLORÉ (Acide).
Combin. métalliques, **1**, 358.

ETHYLÈNE. Action de Cl²O, **1**, 11, 12.

— Dér. halogéné, **2**, 483.

ETHYLÈNEBIPHÉNYLDIAMINE. Prépar.

Dér. nitrosé, **2**, 412.

ETHYLHYDROCARBOSTYRYLE, **2**, 612.

ETHYLMÉTHYLOXACÉTIQUE (Acide). Pré-
par. **1**, 203.

ETHYLPYRIDINE. Fixat. de H sur l'é-
thylpyridine, **2**, 339.

ETHYLQUINOLÉINE, **2**, 613.

ETHYLSULFURIQUE (Acide). Limites de
sa format. **2**, 51.

EUPITTONATE D'ÉTHYLE, **2**, 522.

— DE MÉTHYLE, **2**, 522.

EUPITTONIQUE (Acide). Sels de Na, K,
Am, Ba, **2**, 289. — Composition de
l'acide. Dérivé acétylé, benzoyle,
2, 521. — Action des halogènes
de l'eau; iodure, triamine, **2**, 523.

EXPLOSIVES (Subst.). Rech. de MM. Vo-
ble et Abel, **2**, 555. — Décompos.
du coton-poudre en vase clos
(Sarrau et Vieille), **2**, 556.

F

FER. Procédé pour le recouvrir
d'oxyde magnétique, **1**, 239. — Sé-
parat. du manganèse, **1**, 537. —
Passivité du fer, **2**, 129. — Fer
réduit par H, **2**, 467. — Transport
du Fe à travers le charbon, **2**, 673.
— Séparat. du Zn, Ni, Co, Ur, au
moyen du sulfocyanate d'ammo-
nium, **2**, 713. — Séparation du Fe
et du Mn, **2**, 715.

FERMENTATION. Ferment. provoquée
par les schizomycètes (*Fitz*) : fer-
ment. de l'érythrite, de la glycé-
rine, de la mannite, des citrate,
malate, lactate, glycérate et tartrate
de calcium, **1**, 188. — H développé
dans les fermentations par les schi-
zomycètes, **1**, 192. — Format. des
bactéries empêché par le courant
voltaïque, **2**, 127. — Décompos. du
propylglycol par la fermentat. **2**,
129. — Viabilité des schizomycètes
à l'abri de l'oxygène (*Gunning*,
Nencki), **2**, 186.

FERRICYANURE DE BROMODIMÉTHYLA-
NILINE, **2**, 397.

— DE BROMODIMÉTHYLMÉTATOLUIDINE,
2, 397.

— DE DIMÉTHYLMÉTATOLUIDINE, **2**, 397.

— DE DIMÉTHYLOTHOTOLUIDINE, **2**,
397.

— DE DIMÉTHYLPARATOLUIDINE, **2**, 398.

— DENITROSODIMÉTHYLANILINE, **2**, 397.

— DENITROSODIMÉTHYLMÉTATOLUIDINE,
2, 397.

FERRITHIOGLYCOLIQUE (Acide), **2**, 246.

FERROCYANURE D'ANILINE, 2, 398.
 — DE BROMODIMÉTHYLANILINE, 2, 397.
 — DE BROMODIMÉTHYLMÉTATOLUIDINE, 2, 397.
 — DE DIMÉTHYLMÉTATOLUIDINE, 2, 397.
 — DE DIMÉTHYLORTHOTOLUIDINE, 2, 397.
 — DE DIMÉTHYLPARATOLUIDINE, 2, 398.
 — DE NITROSODIMÉTHYLANILINE, 2, 397.
 — DE NITROSODIMÉTHYLMÉTATOLUIDINE, 2, 397.
 — DE TÉTRAMÉTHYLMÉTAPHÉNYLÈNE-DIAMINE, 2, 398.
 FLAVOPURPURINE. Moyen de la reconnaître en prés. de l'alizarine et de l'isopurpurine, 2, 707.
 FLUOR. Dosage volumétr. 2, 546. — Analyse des compos. organ. renfermant Fl et Bo, 2, 547.
 FLUOROBENZÈNE-SULFONÉ (Acide). Chlorure et amide, 1, 308.
 FLUORURE DE POTASSIUM. Combinais. avec l'acide chromique, 2, 471.
 FLUOXYBORATE D'ÉTHYLÈNE. Propr. 2, 242.
 FLUOXYBORIQUES (Acides). Prépar. 2, 242.
 FONTE. Action de NaHO, 2, 561. — Déphosphoration de la fonte, 2, 720.
 FORMIATE D'AMMONIUM. Sa distillat. pyrogénée, 1, 201.
 FORMIQUE (Acide). Ethers d'un acide formique tribasique hypothétique : éthers méthylque, éthylique, propylique, isobutylique, iso-amylque, 1, 179. — Prépar. synthétique de l'acide formique, 2, 478, 479.
 FORMYLTRICARBONATE D'ÉTHYLE, 1, 71; 2, 243.
 FORMYLTRICARBONIQUE (Acide). Ether éthylique, 1, 71; 2, 243.
 FUCHSINE. Prés. de la paraleucaniline dans les résidus de la fabrication de la fuchsine, 2, 591.
 FULMICOTON. Chaleur de combust. et de format. 1, 581.
 FUMARATE D'ARGENT. Action de C²H⁴I, 1, 363.
 — D'ÉTHYLE. (Ossipoff), 2, 42 (Anschütz), 2, 489.
 — DE MÉTHYLE neutre, 2, 489.
 FUMARIQUE (Acide). Ethers éthylique et méthylque, 2, 42. — Réduct., en solut. acides, de l'acide fumarique substitué, 2, 346.
 FURFURANGLIQUE (Acide). Transform. en acide azélaïque, 1, 128.
 FURFUROVALÉRIQUE (Acide), 1, 128.
 FUSION. Points de fusion des chlorures et amides des acides benzène-sulfonés substitués, 1, 308.

G

GALLIQUE (Acide). Action de NaHO en fusion, 2, 177.
 GAZ. Absorption des gaz par le charbon, 2, 228. — Liquéfact. des gaz par la pression et par le froid, 2, 350, 466.
 GLUCOSE. Son influence sur le dosage de l'urée dans l'urine (Jay), 2, 80. Format. dans la décompos. de la populine, 2, 257. — Recherche dans le cidre, 2, 559.
 GLUCOSIDES. Principe du *lupinus luteus*, 1, 209.
 GLUTEN. Rech. de Weyl et Bischoff, 2, 539.
 GLYCÉRINE. Ferment. de la glycérine, 1, 188. — Dosage dans les vins, 1, 259. — Produits de l'action de la soude, 2, 146. — Transform. en propylglycol, 2, 160.
 GLYCÉRINE-SULFURIQUES (Acides), 2, 503.
 GLYCIDE. Prépr. Propr. Transform. en mononitroglycérine, 1, 20.
 GLYCOLATE DE CALCIUM. Sa teneur en eau, 1, 307.
 GLYCOLDISULFURIQUE (Acide). Prépar. sels de Ba, K, Pb, 2, 503.
 GLYCOLIDE DE L'ISOSULFOCYANATE DE PHÉNYLE, 2, 586.
 GLYCOLIQUE (Acide). Format. au moyen de l'acide tartrique, 2, 495.
 GLYCOLYLMONOPHÉNYLGUANIDINE, 2, 500.
 GLYCYRRHIZINE, 2, 377.
 GLYCYRRHIZIQUE (Acide). Prépar. Prop. sels de Am, K, Ba, Pb, 2, 378.
 GOMME-AMMONIAQUE. Prod. de la distillat. avec la poudre de zinc, 2, 512.
 Goudron ANIMAL. Principaux dérivés, 2, 378, 383.
 GRAPHITE. Format. par décomposit. des dér. cyanogénés, 2, 191.
 GRAS (Corps). Acides formés dans la distillation avec la vap. d'eau surchauffée des acides provenant de la saponille. des graisses neutres par SO⁴H², 2, 480.
 GUANIDINE. Prépar. de l'azotate, du carbonate, etc. 2, 497. — Guanidines substituées, 2, 500.

H

HÉLICINE. Synthèse, 2, 376. — Combin. avec les acides amidobenzoïque, amidocuminique et amidosalicylique, 2, 378.

HÉMATOXYLINE. Prod. de sa distillat. sèche, 2, 310. — Phtaléine de l'hématoxyline, 2, 311.

HEPTANE du *pinus sabiniana*, 2, 691.

HEPTIQUE (Acide). Prépar. Sel de Ba, 1, 577.

HEPTYLACÉTIQUE (Acide). Prépar. Propr. 2, 649.

HEPTYLACÉTOACÉTATE D'ÉTHYLE. Prépar. Propr. Action de KHO, 2, 648.

HEXAHYDRURE D'ANÉTHOL. Formule rectifiée, 2, 694.

HEXANITROBROMOFLUORESCÉINECTAMIQUE (Acide). 2, 707.

HEXAORYDIPHÉNYLE. Prépar. Propr. 2, 165.

HEXAORYDIPHÉNYLÈNE-ACÉTONE. Prépar. Propr. 2, 166.

HEXÉRIQUE (Acide). Propr. 2, 652.

HEXIQUE (Acide), 1, 576.

HIPPURATE DE BUTYLE NORMAL. Prépar. 2, 527.

— D'ISOBUTYLE. Prépar. Propr. 2, 527.

HIPPURIQUE (Acide). Origine dans l'urine des herbivores, 1, 335. — Expér. de diffusion, 2, 465. — Ethers isobutylique et butylique normal, 2, 527.

HOMACÉTOXYCOUMARINE. Prépar. 1, 370.

HOMOÉOSINE. Voy. Dérivés de l'HOMOFLUORESCÉINE, 2, 704.

HOMOFLUORESCÉINE. Prépar. Propr. Sels, 2, 703. — Dér. hexabromé et tétrabromé ou homoéosine, 2, 704. — Dér. tétracétylé et nitré, 2, 705. — Action de AzH^3 sur le dér. nitré, 2, 706.

HOMOPYRROL. Prés. dans le goudron animal, 2, 386.

HOUBLON. Rech. sur le houblon sauvage (*Teuch*), 2, 346.

HUILES. Rech. et dosage des huiles lourdes minérales et de résine, des huiles grasses, etc., dans les huiles du commerce, 1, 461, 525.

— DE CHISTES. Résidus de la fabricat. des huiles de chistes, 2, 147.

— DE GAULTHERIA. Composition, 1, 82.

HYDRATES DE CARBONE. Action de l'anhydride acétique, en prés. du $ZnCl^2$ fondu, 2, 354. — Action de $SO^4Cl.OH$, 2, 505, 507.

HYDRATES DE CHLORAL. Action sur le sulfocyanate ammonique, 1, 117.

— Expériences de *Naumann*, de *Wiedemann* et *Schulze*, de *Engel* et *Moitessier*, 1, 856. — Combin. avec le camphre, 2, 200.

— DE MERCUROSOCTYLE, 2, 365.

— DE MÉTHYLMORPHINE, 2, 711.

— DE MÉTHYLOXYDIMORPHINE, 2, 710.

HYDROBENZOÏNE. Action de AzO^4H , de PBr^3 , de PCl^3 , 2, 439. — Anhydride résultant de l'action de SO^4H^2 étendu, 2, 440. — Action de PCl^3 , de l'acide chromique, de IH^2 et I^2 , de IH , de ClH , de SO^4H^2 , du chlorure de benzoyle sur cet anhydride, 2, 441.

HYDROCARBOSTYRYLE. Transform. en quinoléine, 2, 309. Synth. de ses homologues, 2, 610.

HYDROCARBURES. Carburé dér. de la colophane, 1, 26. — Carburé dér. de la bétuline, 1, 139. — Carburé dér. de la lactucone, 1, 139. — Action de la vapeur d'eau sur les hydrocarb. portés au rouge par les fils de Pd ou de Pt, 1, 177. — Sur l'hydrocarbure $C^{10}H^{16}$ dér. du diamylène, 1, 533. — sur l'isotributylène (*Boutlerow*), 1, 538. Synth. du chrysène, 2, 116. — Action des oxydants sur les carbures C^8H^{12} , 2, 159. — Action de SO^4H^2 sur les carbures $C^{10}H^{16}$, 2, 257. — Format. du cynène et du carbure $C^{10}H^{16}$ par l'action de SO^4H^2 sur les térébenthènes, 2, 262. — Phénylnaphtaline, 2, 304. — Action de bromures alcooliques et de C^2Br^2 , en prés. du Al^3Br^3 , sur les hydrocarb. saturés extraits du pétrole, 2, 325. — Prépar. du diphenylenephénylméthane, du diphenylenecrésylméthane, du diphenylparaxylméthane et du diphenylnaphtylméthane, 2, 328. — Hydrocarbures obtenus par la distillat. de la gomme-ammoniaque avec la poudre de zinc, 2, 515.

HYDROCELLULOSE. Product. et transform. en pyroxyles pulvérulents, 2, 507.

HYDROCTYANALDINE. Propr. 2, 646.

HYDRO-ÉTHYL-CROTONIQUE (Acide). Dér. d'addition bromé, 2, 651.

HYDROGÈNE. Sa conductibilité calorifique, 1, 471. — Dosage par absorption, 2, 117. — Dosage de H contenu dans la houille, 2, 339. — Excitat. du pouv. oxydant de O par H naissant, 2, 462.

— BORE, 2, 687.

— PHOSPHORE. Sa combin. avec le gaz chlorhydrique, 1, 191.

- HYDROGÈNE SILICIÉ. Sa liq. fact. **1**, **8**.
 HYDRO-ISATINE, **2**, **291**.
 HYDROPARACOUMARIQUE (Acide). Format. par la putréfact. de la tyrosine, **1**, **444**. — Action de NaHO en fusion, **2**, **177**.
 HYDROSORBIQUE (Acide). Structure, **2**, **328**. — Prod. d'addition, **2**, **653**.
 HYDROXYNEPTIQUE (Acide), **2**, **34**.
 HYDROXYHEXIQUE (Acide), **2**, **33**.
 HYDROXYISOBUTYLFORMIQUE (Acide), **2**, **243**.
 HYDROXYLAMINE. (Nouv. mode de format. **2**, **89**.
 HYDROXYPENTIQUE (Acide). Prépar. Sel de Ag, **2**, **32**.
 HYDROXYTÉTRIQUE (Acide). Prépar. Sels de Ag, Cu, Ba, Am, **1**, **580**.
 HYDRURE DE CYANOGENE solide, **2**, **472**.
 — D'ÉTHYLE. Voy. ETHANE.
 HYPOAZOTEUX (Acide). Prépar. de ses sels, **2**, **47**. — Nouv. mode de format. de AzOH, **2**, **89**.
 HYPOCHLOREUX (Acide). Action sur l'acide acrylique, **2**, **369**.
 HYPOCHLOREUX (Anhydride). Son action sur l'éthylène, **1**, **11**, **12**.
- IMINODIMÉTHYLACÉTO-DIMÉTHYLPROPI-
 NIQUE (Acide). Prépar. Sels de Cu, Ag, Am, K, Zn, chlorhydrate, azotate, sulfate, **2**, **358**.
 IMIDOPROPIONIQUE (Acide α). Prépar. Constitut. **2**, **645**.
 IMIDOPROPIONITRILE (α). Propr. **2**, **645**. — Dér. nitrosé, **2**, **646**.
 INDICAN. Décompos. de l'indican végétal à l'abri de l'air, **2**, **609**.
 INDOO. Sa constitution (Baumann et Tiemann), **1**, **324**. — Sa product. par l'indoxyle, **1**, **325**. — Sur le groupe de l'indigo (Bayer), **2**, **291**. — Action du pyrosulfate de potassium sur l'indigo blanc (Bayer), **2**, **295**.
 INDIGOTINE. Action de l'hydrosulfite de sodium en prés. d'un excès de NaHO, **2**, **530**.
 INDOL. Picrate, **2**, **293**.
 INDOLINE. Subst. génératrice de l'indoline, **2**, **530**.
 INDOPHÉNINE. Prépar. Propr. **2**, **292**.
 INDOXYLE-SULFURIQUE (Acide). Sa constitut. **1**, **325**.
 IODACÉTATE D'ÉTHYLE. Action de C⁶H⁵I, **2**, **565**.
 IODE. Dens. vap. de l'iode, **1**, **501**, **550**, **2**, **130**. — Prépar. des cendres de varech servant à l'extract. de l'iode, **1**, **559**. — Appareils dialyseurs servant à l'extract. de l'iode des sucres de varechs, **2**, **197**. — Transparence de la vap. d'iode à températ. très élevée, **2**, **674**. — Action du Cl sur l'iode, **2**, **686**.
 IODHYDRIQUE (Acide). Nouv. mode de prépar. **2**, **468**.
 IODOCAPROIQUE (Acide). Réduct. par l'amalgame de sodium, **2**, **658**.
 IODOPICRATE D'ÉTHYLE. Prépar. Propr. **2**, **506**.
 IODOPROPIONIQUE (Acide β). Décomp. par l'eau bouillante, **2**, **647**.
 IODOSALICYLIQUES (Acides). Sels de Na, Mg, Ca, Ba, Pb, Ag, **2**, **286**.
 IODURES ALCOOLIQUES, **1**, **12**.
 IODURE D'ÉTHYLE. — Action de l'éther iodacétique, **2**, **565**. — Action sur la triacétanamine, **2**, **644**.
 — D'ISOBUTYLE. Action du cyanate d'argent, **2**, **362**.
 — DE MERCUROSOCTYLE, **2**, **364**.
 — DE MÉTHYLMORPHINE. Action du ferricyanure de potassium, **2**, **710**.
 — DE MÉTHYLOXYDIMORPHINE, **2**, **710**.
 — DE PHOSPHONIUM. Action de PH⁴I, sur CS², **2**, **237**.
 — DE POTASSIUM. Nouv. mode d'extract. de IK des varechs, **2**, **627**.
 — — IODURÉ. Chal. de format. **2**, **16**.
 — DE STANNOTRIAMYLE, **2**, **477**.
 — DE STANNOTRIISOBUTYLE, **2**, **477**.
 — DE STANNOTRIISOPROPYLE, **2**, **476**.
 — DE STANNOTRIISOPROPYLE, **2**, **475**.
 IRIIDIUM. Nouv. base iridique, **2**, **158**.
 ISATINE. Synthèse (Claisen et Shadwell), **1**, **322**. — Dér. de l'isatine (Suida), **2**, **297**.
 ISÉTHIONATE D'AMMONIUM. Altérat. qu'il éprouve à une températ. élevée, **2**, **244**.
 ISOBUTYLE (Groupe). Transform. moléculaire, **2**, **363**.
 ISOBUTYLIQUE (Alcool). Action de SO⁴H², **2**, **383**.
 ISOBUTYLIQUE (Aldéhyde). Action du carbonate de potassium, **1**, **17**; **2**, **360**. — Action de quelques réactifs sur la paraldehyde isobutylique, **2**, **361**. — Dér. de l'aldéhyde isobutylique, **2**, **573**.
 ISOBUTYRIQUE (Anhydride). Action sur les aldéhydes arom. **2**, **694**.
 ISOCHOLESTERINE. Pouv. rotat. spécif. **2**, **117**.
 ISOCYANATE D'ORTHOCHRESYLE, **2**, **588**.
 ISOCYMÈNE (paraméthylcumène). Prépar. **1**, **320**. Acides sulfonées. Sels

- de Ba, Cu, Na. Sulfamides, **1**, 321.
- ISODIBROMOCAPROÏQUE (Acide). Décompos. par l'eau, **2**, 634.
- ISODIBUTYLÈNE. Action de AzO^3H , **2**, 334.
- ISODINAPHTYLE. Action répétée du Cl, **2**, 604.
- ISODIPIRIDINE. Propr. Chlorhydrate, chloromercurate, ferricyanhydrate, **2**, 453.
- ISODUROL-SULFONIQUE (Acide). Prépar. Sels de Pb, Cu, Ag, Ba, Sr, Ca, Co, K, Na, **2**, 692.
- ISODURYLIQUES (Acides). Isomères α et β . Sels de Ca, Ba, **2**, 693.
- ISOHEXIQUE (Acide). Prépar. Sel de Ba, chlorure, **1**, 576.
- ISOHYDROBENZOÏNE. Action de AzO^3H , de PBr^3 , de PCl^3 , **2**, 439. — Anhydride résultant de l'action de SO^3H^2 étendu, **2**, 440. — Action de PCl^3 , de l'acide chromique, de IH et P , de IH , de ClH , de SO^3H^2 , du chlorure de benzoyle sur cet anhydride, **2**, 441.
- ISOHYDROHEXIQUE (Acide), **2**, 33.
- ISOMALIQUE (Acide). Dér. argentique, **1**, 69.
- ISOMÉRIE. Influence de l'isométrie des acides monobasiques saturés sur la vitesse de l'éthérification, **2**, 87.
- ISOPHTALO-ACÉTIQUE (Acide), dérivé de la triéthylbenzine, **2**, 637.
- ISOPHTALOPHÉNONE, Prépar. **1**, 56.
- ISOPROPYL- β -BUTÉNYLBENZINE, **2**, 695.
- ISOPORPHYLIQUE (Alcool). Prés. dans les huiles et alcools de pommes de terre, **1**, 178.
- ISOPURPURINE. Moyen de la reconnaître en prés. de l'alizarine et de la flavopurpurine, **2**, 707.
- ISOSANTONEUX (Acide), **2**, 312.
- ISOSUCCINIQUE (Acide). Synth. **2**, 101.
- ISOSULFOCYANATE D'ANGÉLYLE. Prépar. **1**, 208.
- DE CRÉSYLE, **2**, 251.
- DE PHÉNYLE. Action sur la diphénylguanidine, **1**, 212.
- ISOTHIACÉTANILIDE. Dér. méthylque, éthylique, propylique, isopropylique, allylique, isobutylique, **1**, 133.
- ISOTRIBUTYLÈNE. Prépar. Propr. Oxydat. et structure de l'hydrocarbure, **1**, 539.
- ISOXYHEXIQUE (Acide). Prépar. Amide, éther amidé, **2**, 33.
- L**
- LACTINES des acides caproïque normal et valérique normal, **2**, 581.
- LACTIQUE (Acide). Isomères, **2**, 321.
- LACTUCONE. Extract. Prop. **1**, 139.
- LACTIQUE-SULFO-URÉE. Chlorhydrate, **1**, 68.
- LAIT. Rech. de *M. Schichkoff*, **1**, 537. — Nucléine du lait (*Lubavine*), **1**, 205; **2**, 44. — Constitut. du lait, **2**, 680.
- LAURIQUE (Acide). Prépar. et transform. en acide undécylique, **1**, 541.
- LEUCING. Sa prés. dans les plantules de courges, **1**, 142.
- LÉVULIQUE (Acide). Produits d'oxydation, **1**, 267.
- LÉVULOSE. Procédé de prépar. de la lévulose pure, **1**, 146, 154. — Sa prés. dans certaines urines, **1**, 546. — Prépar. de la lévulose cristallisée, **2**, 675.
- LEVÛRE. Oxydat. de diverses mat. organ. sous l'influence de la levûre de bière, **1**, 498.
- LIGNITE. Résidus de sa distillat. **2**, 534.
- LUPIGÉNINE, **1**, 210.
- LUPININE. Prépar. Propr. **1**, 209.
- LUTIDINE. Chloraurates, **2**, 195. — Chlorhydrate, bromhydrate, chloroplatinates, **2**, 211. — Sels d'or de lutidine, **2**, 634.
- M**
- MACROCARPINE. Extract. et propr. **2**, 83.
- MAGNÉSIE. Extract. de MgO qui a servi à la purificat. du jus de betteraves, **2**, 190.
- MAGNÉSIUM. Vitesse de dissolut. dans différ. acides, **2**, 325.
- MAGNÉTISME. Relation entre la règle de Mendelejeff et les propr. magnétiques des éléments, **1**, 353.
- MALÉATE D'ARGENT. Action de C^3H^3I , **1**, 363.
- D'ÉTHYLE neutre, **2**, 490.
- DE MÉTHYLE neutre, **2**, 490.
- MALÉIQUE (Acide). Synth. en partant de l'acide dichloracétique, **2**, 252. Réduction, en solut. acide, de l'acide maléique substitué, **2**, 346. — Format. en partant de l'acide α -dibromopropionique, **2**, 491.
- MALÉIQUE (Anhydride). Prépar. **2**, 488.
- MALIQUE (Acide). Format. au moyen de l'acide α -dibromopropionique, **2**, 491. — Dédoublément de l'acide malique inactif, **2**, 492.
- MALONIQUE (Acide). Dérivés mono-et

- bisubstitués, **1**, 70. Ethers mono- et diéthylmalonique, **1**, 71. — Prépar. de l'acide malonique, **1**, 71, 572. — Electrololyse de l'acide malonique, **1**, 417. — Prépar. de l'acide malonique, sel de K, **2**, 101. — Action ultime du Br : bromoforme, **2**, 215.
- MANGANÈSE. Nouv. procédé de dosage **1**, 281. — Séparat. de Fe^{O}_3 et de Al^{O}_3 , **1**, 446. — Séparat. du fer, **1**, 537; **2**, 715. — Séparat. et dosage du Mn, **2**, 714.
- MANNITE-HEXASULFURIQUE (Acide). Prépar. Sels de Ba, Ca, **2**, 504.
- MANNITE-TÉTRASULFURIQUE (Acide), **2**, 505.
- MANNITO-TÉTRACHLORHEXINE, **2**, 256.
- MANGARIQUE (Acide). Synth. **1**, 543.
- MELLIQUE (Acide). Synth. par l'oxydat. de l'hexaméthylbenzine au moyen du $\text{MnO}^{\text{O}}\text{K}$, **2**, 627.
- MERCURE. Dosage électrolytique, **1**, 283. — Purificat. du Hg, **2**, 92.
- MERCURE-DIOCTYLE. Prépar. Propr. **2**, 364.
- MERCURSOCTYLE. Iodure, chlorure, hydrate, **2**, 364.
- MÉSITYLÉNOSULFAMIQUES (Acides). Acide ortho : sels de Ba, Cu, **1**, 30. — Acide para : propr. Sel de Ba, **1**, 31.
- MÉSOMALIQUE (Acide). Décompos. par $\text{H}^{\text{O}}\text{S}$, **2**, 370.
- MÉTACHLORONITROSALICYLIQUE (Acide). Sels de K, Ba, éther éthylique, amide, **2**, 660.
- MÉTACHÉSYLSULFUREUX (Acide). Son dédoublement en acides crésylsulfureux de la série para et de la série ortho, **1**, 72.
- MÉTACRÉSYLURÉE, **2**, 252.
- MÉTADIAMIDOBENZINE SULFONIQUE. Sels de Ba, Ca, **2**, 658.
- MÉTADIAZOBENZOÏQUE (Acide). Dérivés, **1**, 449.
- MÉTADICRÉSYLURÉE, **2**, 252.
- MÉTADINITROBENZINE, **2**, 245.
- MÉTADINITROSULFURE DE PHÉNYLE, **1**, 488.
- MÉTADIOXYAZOPHÉNYLSULFITE DE SODIUM (tropoléine O), **1**, 328.
- META-ISATIQUE (Acide). Voy. ACIDE MÉTAMIDOPHÉNYLGLYOXYLIQUE.
- MÉTAMIDOPHÉNYLGLYOXYLIQUE (Acide). Prépar. Sels de Ba, Ag, chlorhydrate, chloroplatinate, **2**, 300.
- MÉTANITRAMIDOBENZINE SULFONIQUE. Prépar. Sels de Ba, Ca, **2**, 657.
- MÉTANITROBENZOYLE. Chlorure, cyanure, **2**, 298.
- MÉTANITROORTHOBROMOBENZOÏQUE (Acide). Prépar. Sels de Ba, Ag, éther éthylique, **2**, 524.
- MÉTANITROPHÉNYLGLYOXYLIQUE (Acide). Prépar. Propr. Sels de K, Ba, Ag, éther éthylique, **2**, 299.
- MÉTAPHOSPHATES ALCALINS. Combin. avec l'uranium, **2**, 20.
- DE LITHIUM, **2**, 687.
- MÉTAXYLENE - SULFAMIDES. Oxydat. (Rech. de M. O. Jacobsen), **1**, 221.
- MÉTHACRYLIQUE (Acide). Polymérisation, **2**, 373, 656.
- MÉTHOXYLGLUTARIQUE (Acide β), **2**, 226.
- MÉTHYLACÉTO-ACÉTATE D'ÉTHYLE. Action de CaH_2 et de ClH , **1**, 359.
- MÉTHYLLALOXANE, **2**, 583.
- MÉTHYLAMIDO- α -BUTYRIQUE (Acide). Prépar. Propr. **1**, 204.
- MÉTHYLAMIDO-ISOVALÉRIQUE (Acide). Prépar. **1**, 204.
- MÉTHYLANILINES. Diamines tertiaires observées dans la fabricat. des méthylanilines, **2**, 491.
- MÉTHYLBENZOYLE. Oxydat. dans l'économie animale, **1**, 235.
- MÉTHYLDIACÉTATE D'ÉTHYLE. Action de CaH_2 et de ClH , **1**, 359.
- MÉTHYLDICARBOPYRIDIQUE (Acide). Prépar. Sels de Ag, Ca, **1**, 379.
- MÉTHYLDIHEPTYLE-CARBINACÉTONE, **2**, 649.
- MÉTHYLDIOXÉTHYLÉNAMINE. Prépar. **2**, 567.
- MÉTHYLIQUE (Alcool). Dangers de son emploi dans l'industrie, **1**, 236. — Action de la chlorhydrine sulfurique, **2**, 50.
- MÉTHYLOCTYLACÉTONE, **2**, 648.
- MÉTHYLOMBELLIFÉRONÉ. Prépar. **1**, 367.
- MÉTHYLOXYBUTYRIQUE (Acide normal). Ethers méthylique et éthylique; amide, **1**, 180.
- MÉTHYLOXYDIMORPHINE. Iodures neutre et basique, sulfates neutre et basique, hydrate, **2**, 710.
- MÉTHYLOXYLGLUTARIQUE (Acide β). Format. **2**, 226.
- MÉTHYLPARABANIQUE (Acide), **2**, 584.
- MÉTHYLPROPYLCARBINOL. Modificat. lévogyre transformée en iodure dextrogyre, **1**, 106, 147. — Sa prés. dans les huiles et alcools de pommes de terre, **1**, 178.
- MÉTHYLPROPYLÉTHYLÉNOLACTIQUE (Acide β). Format. **2**, 227.
- MÉTHYLPYROGALLIQUE (Acide) **2**, 287. — Ether diméthylique, **2**, 288.
- MÉTHYLAURINE. Prépar. Propr. **1**, 227. — Action de la cyanamide, **1**, 228.
- MÉTHYLAUROCYAMINE. Prépar. Propr. **1**, 228.

MICROBES. Cultures de microbes aéro-bies (*Le Bel*), 1, 107, 147.
MORPHINE. Action du ferricyanure de potassium, 2, 708. — Action du chlorure de benzoyle, 2, 711.
MUCIQUE (Acide). Dérivés, 2, 102.
MUCORRONIQUE (Acide). Relat. avec l'acide dibromopyromucique, 1, 129. — Action du brome, 2, 500.
MYRISTAMIDE, 2, 650.
MYRISTANILIDE, 2, 650.
MYRISTIQUE (Acide). Point de fusion, 2, 650.
MYRISTOLIQUE (Acide). Prépar. 2, 650.

N

NAPHTALINE. Positions α et β dans la naphthaline, 1, 107. — Action de l'anhydride phthalique en prés. de Al^3Cl^3 , 2, 531. — Solubil. dans l'alcool absolu et dans le toluène, 2, 536.
 — **DINITRÉE** (Isomères α et β). Oxydat. par AzO^3H , 2, 327.
 — **TRICHLORÉE** (ζ). Prépar. 1, 83.
NAPHTALINEDIAMINES (α et β). Déterminat. expériment. des positions moléculaires, 1, 373.
NAPHTOQUINONE. Action de AzH^3 , de l'aniline, de la paratoluidine, de la diphenylamine, 2, 434.
NAPHTOYLORTHOBENZOÏQUE (Acide). Prépar. 2, 531.
NAPHTYLDIMÉTHYLAMIDOPHÉNYLSULFONE (α). Action de AzO^3H fumant, 2, 422.
NÉCROLOGIE. Notice sur *P.-A. Favre*, 1, 392.
NICKEL. Dosage du Ni, 2, 617.
NICOTIANIQUE (Acide). Format. Sel de Ca, chloroplatinate, chlorhydrate, 2, 382. — Format. par l'oxydat. de la thiotétrapyridine, 2, 455.
NICOTINE. Dér. dibromé, 2, 152. — Rech. sur la nicotine (*Cahours* et *Etard*), 2, 449. — Prod. d'oxydat. 2, 454. — Distillat. sèche, 2, 456. — Tétrabromure de nicotine, 2, 458.
NITRAMIDOBENZINES ISOMÉRIQUES. Dér. sulfoniques, 2, 656.
NITRE. Pertes de nitre dans la fabricat. de SO^3H^3 1, 43, 46, 47, 48; 2, 315, 316, 317, 318, 319, 320.
NITRIFICATION. Rech. de *M. Warington*, 1, 167.
NITRILES produits par l'action de CyH sur l'aldéhydaminoniacque, 2, 644.
NITRILEHYDROXYISOVALÉRIQUE, 2, 574.

NITRILE ISOVALÉRIQUE AMIDÉ. Prépar. Chlorhydrate, 2, 574.
 — **ISOVALÉRIQUE IMIDÉ.** Prépar. Chlorhydrate, 2, 574.
NITRITE D'AMYLE. Composés basiques qui en dérivent, 2, 626.
NITROBENZOÏQUES (Acides de Fittica). Formes cristallines, 2, 525.
NITROCELLULOSE. Chal. de combust. et de format. 1, 581. — Séparat. de la nitroglycérine, 2, 591.
NITROCUMINIQUE (Acide). Prépar. 1, 276.
NITROCUMINOL. Prépar. 1, 276.
NITRODIBROMÉTHYLÈNE. Prépar. Propr. 2, 520.
NITROGLYCÉRINE. Séparat. de la nitrocellulose, 1, 591.
NITRO-INDIGO. Prépar. 2, 204.
NITRO-ISATINE. Prépar. 2, 293.
NITROLACTIQUE (Acide), Oxydat. spontanée, 2, 370.
NITROMANNITE. Prépar. Propr. (*Sokoloff*) 1, 165.
NITROMÉTAÏODOBENZOÏQUE (Acide). Sels de Ba, Ca, Sr, Am, Na des acides α , β , γ , 1, 215.
NITRONAPHTOÏQUES (Acides). Prépar. Purific. Acides mononitro- α -naphthoïques 1 et 2 : sels de Ca et éthers éthyliques, 2, 302. — Acides mononitro- β -naphthoïques 1 et 2 : sels de Ca et éthers éthyliques, 2, 303.
NITRO-OCTANE. Prépar. 2, 335.
NITROPHÉNANTHÈNES α , β , γ . Prépar. des 3 isomères et de leurs dér. amidés, 2, 113.
NITROPHLOROGLUCINE. Sels de K, Am, Ba, Pb, 1, 29.
NITROPYROMÉCONIQUE (Acide). Prépar. Propr. Sels de Na, K, Ba, Ca, Ag, 1, 482.
NITROQUINOLINE. Prépar. Propr. 1, 95.
NITRORHUBARBE. Recherche dans le cidre, 2, 530.
NITROSALICYLIQUES (Acides), 2, 281. — Acide α , 2, 285, 286.
NITROSOCRÉSOL, 2, 414.
NITROSODIBUTYLNE. Prépar. Propr. 1, 127.
NITROSODIMÉTHYLANILINE. Action sur les naphthols α et β , 2, 413.
NITROSODIMÉTHYLÉTATOLUIDINE, 2, 414. — Constitut. 2, 700.
NITROSODIPYROMÉCONIQUE (Acide). Prépar. Propr. Dér. hydrogéné, 1, 483.
NITROSOGUANIDINE. Prépar. Azotate, 2, 496.
NITROSO- α -IMIDOPROPIONITRILE, 2, 646.
NITROSOMÉTHYLACÉTONÉ. Produits d'oxydat. et de réduct. 2, 483.
NITROSOSULFHYDANTOÏNE. Prépar. Propr. Combin. barytiques et ar-

- gentique, 1, 131. — Décompos. par la baryte, 2, 585.
- NITROTHIOGLYCOLIQUE (Acide). Prépar. Sels de Ba, Pb, Ag, 2, 585, 586.
- NITROSULFURE SULFURÉ DE FER ET DE SODIUM. Format. 2, 156.
- NITROTRIMÉTHYLPARAPHÉNYLÈNE-DIAMINE. Nitrosamine qui en dérive, 2, 408.
- NITROXINDOL. Prépar. 2, 293.
- NITROXYLÈNE. Oxydat. 2, 332.
- NONYLIQUE (Acide normal). Synth. 2, 648.
- NUCLÉINE. Rech. de M. *Lubavine*, 1, 205; 2, 44.
- 0
- OCTYLAMINE, 2, 306.
- OCTYLNITROLIQUE (Acide). Prépar. 2, 306.
- OENANTHYLIQUE (Acide normal). Propr. Ethers méthyllique et éthylique, sel de Ca, dérivé amidé, 2, 481.
- ORNOGLUCINE. Extract. Propr. 1, 584.
- OMBELLIFÉRON. Prépar. Propr. 1, 366.
- OMELLIQUE (Acide), 1, 367.
- OR. Sa séparat. du Pt et son dosage dans les alliages, 1, 448.
- ORCÈNE-DIALDÉHYDEDIANILIDE, 1, 370.
- ORCÈNE-DIALDÉHYDE (α et β). Prépar. 1, 370.
- ORCINE. Aldéhydes de l'orcine, 1, 368. — Nouv. mat. color. fournie par l'orcine, 2, 702.
- ORCYLALDÉHYDANILIDE. Prépar. Propr. 1, 369.
- ORCYLALDÉHYDE. Prépar. Propr. 1, 369.
- ORGANIQUE (Mat.) Rech. dans l'eau, 2, 549. — Dosage dans les eaux naturelles, 2, 550.
- ORTHOALDÉHYDOMÉTOXYBENZOÏQUE (Acide). Prépar. Constitut. 2, 282.
- ORTHOAMINOPHÉNOL. Mat. color. qui en dérive, 1, 496.
- ORTHOAMIDOPHÉNYLBENZOÏQUE (Anhydride). Prépar. Combin. potassique. Dér. di- et tétranitrés, acétylé, tribromé, 2, 301.
- ORTHOAMIDOPHÉNYLURÉTHANE. Prépar. Propr. 2, 272.
- ORTHOBROMOBENZOÏQUE (Acide). Prépar. Sels de K, Na, Ba, Ca, Zn, Cu, Pb, Ag, éthers méthyllique et éthylique, 2, 524.
- ORTHOBROMOBENZOYL BENZOÏQUE (Acide). Propr. 2, 534.
- ORTHOBUTÉNYLPHÉNOL, 2, 695.
- ORTHOCHLOROBENZAMIDOPARATOLUIDE, 2, 701.
- ORTHOCHLOROBENZOMÉTANITROPARATOLUIDE, 2, 701.
- ORTHOCHLOROBENZOPARATOLUIDE, 2, 701.
- ORTHOCRÉSYLÈNEDIAMINE. Action de l'acétophanone et de l'éther acétoacétique, 2, 170.
- ORTHOCRÉSYLÉTHYLSULFO-URÉE, 2, 697.
- ORTHOCRÉSYLÉTHYLURÉTHANE, 2, 251.
- ORTHOCRÉSYLGLYCOCOLLE, 2, 697.
- ORTHOCRÉSYLPHÉNYLSULFO-URÉE, 2, 697.
- ORTHOCRÉSYLSULFO-URÉE, 2, 696.
- ORTHOCRÉSYLURÉTHANE, 2, 252, 587, 698.
- ORTHODIAMIDOBENZINE. Action de Fe^{Cl} , 2, 404. — Dér. sulfonique, 2, 657.
- ORTHODIAMIDODIPHÉNÉTOL. Prépar. Chlorhydrate, chlorostannite, chloroplatinate, sulfate, nitrate, 2, 104.
- ORTHODICRÉSYLURÉE, 2, 251.
- ORTHONITRAMIDOBENZINE SULFONIQUE. Prépar. Sels de Ba, Ca, K, 2, 657.
- ORTHONITRANILINE. Dérivés, 2, 272.
- ORTHONITRO-OXYPHÉNYLACÉTIQUE (Acide). Prépar. Sels de Na, Ba, Cu, 2, 269.
- ORTHONITROPHÉNYLGLYOXYLAMIDE. Prépar. Propr. 1, 323.
- ORTHOPHÉNYLÉNURÉE, 2, 272.
- ORTHOSULFAMIDOBENZOÏQUE (Anhydride). Prépar. Propr. Sels de Ba, Mg, Pb, K, Na, Am, 1, 77.
- ORTHOSULFOBENZOÏQUE (Acide). Prépar. Sel de Ba, 1, 78.
- ORTHOTHIOPFORMIATE DE BENZYLE. Prépar. 1, 274.
- ORTHOTOLUIDINE. Dér. divers, 2, 698.
- ORTHOTOLUOLSULFAMIDE. Produits d'oxydation, 1, 76.
- ORTHOXYLÈNE. Séparat. de ses isomères, 1, 538; 2, 172.
- OUTREMERS. Sur le bleu d'outremer, 1, 59. — Réactions de l'outremer argentique, 1, 60. — Rech. sur la constitut. de l'outremer, 1, 61. — Sur la constitut. des outremers blanc et bleu, 1, 64. — Prépar. et analyse de l'outremer de potassium, 1, 302. — Sur le bleu d'outremer, 1, 304.
- OXALATES ACIDES. Expér. de diffusion, 2, 465.
- OXALATE FERROSOPOTASSIQUE. Propr. réduct. et réactions, 2, 236.
- OXALIQUE (Acide). Cristallisation (*Villiers*), 1, 415.
- OXINDOL. Dér. nitré, 2, 293. — Dér. acétylé, 2, 297.
- OXYACÉTONES. Synth. par l'introduc.

- de radicaux acides dans les phénols, **1**, 371.
- OXYACRYLIQUE (Acide). Prépar. Sel de Ag, **2**, 577. — Constitut. de l'acide, **2**, 578.
- OXYADIPIQUE (Acide). Prépar. Dér. salins, **1**, 359.
- OXYANTHRARUPINE. Constitut. **2**, 305.
- OXYAZOPHÉNYLSULFITE DE SODIUM (tropéoline Y), **1**, 328.
- OXYBENZOÏQUE (Acide). Action de NaHO en fusion, **2**, 176.
- OXYBÉTAÏNE. Prépar. Propr. Iodhydrate, chlorhydrate, chloroplatinate, périodure, perbromure, **2**, 431.
- OXYBUTYRIQUE (Acide β -). Amides et anilides, **2**, 575.
- OXYCHLORURE DE PHOSPHORE. Action de quelques métaux et métalloïdes : K, Na, Ag, Cu, Hg, Pb, Zn, Mg, Al, Ph, As, S, **2**, 640.
- OXYCHLORURES DE MOLYBDÈNE, brun, violet, rouge. Action de H sur MoOCl_4 , **2**, 642.
- OXYCINCHONIQUE (Acide). Prépar. Dér. salins, **1**, 89.
- OXYDES DE L'AZOTE. Chal. de format. **1**, 509.
- MÉTALLIQUES Product. d'oxydes cristall. par CyK, **2**, 470.
- OXYDE DE CARBONE. Oxydat. à froid par l'air en prés. du Ph humide, **2**, 234.
- CUIVRIQUE AMMONIACAL. Son emploi comme agent oxydant, **1**, 125.
- FERREUX. Son dosage dans les silicates, **1**, 446. — Dosage de FeO en prés. de Fe^{O^3} et d'acides organiques, **2**, 615.
- FERRIQUE. Sa séparat. d'avec le manganèse, **1**, 446.
- DE PHOSPHORE de Leverrier. Format. **2**, 641.
- DE ZINC. Fabrication, **2**, 623.
- OXYDIMORPHINE, **1**, 498; **2**, 708. — Sulfate, chlorhydrate, **1**, 709.
- OXYGÈNE. Son dosage dans les mélanges gazeux, **1**, 279. — Sa combust. dans la vap. de soufre, **1**, 472. — Action de O libre sur les molécules bromées où les carbones sont unis par plusieurs liens, **2**, 201. — Equivalence volumétr. de O et du Cl, **2**, 349. — Excitat. de son pouvoir oxydant par H naissant, **2**, 462. — Détermin. de O dissous dans l'eau, **2**, 549.
- OXYHEPTIQUE (Acide). Amide, éther amide, **2**, 34.
- OXYHÉXIQUE (Acide). Prépar. chlorure, amide, éther amidé, **2**, 32.
- OXYHYDROSORBIQUE (Acide), **2**, 654.
- OXYMÉSITYLÉNIQUE (Acide). Constitut. (Jacobsen), **1**, 225.
- OXYMORPHINE, **1**, 498.
- OXYNAPHTYL AZOPHÉNYLSULFUREUX (Acide α) ou tropéoline OOO n° 1, **1**, 328. — Sel de Na du dérivé correspondant du β -naphtol ou tropéoline OOO n° 2, **1**, 328.
- OXYPARAXYLIQUE (Acide). Prépar. Propr. Sel de Ba, **2**, 55.
- OXYPENTIQUE (Acide). Sel de Ba, chlorure, éther, amide, éther amidé, **2**, 31.
- OXYPHÉNYLACÉTAMIDE. Prépar. **2**, 268.
- OXYPHÉNYLACÉTANILIDE. Prépar. **2**, 268.
- OXYPHÉNYLACÉTIQUE (Acide). Prépar. Propr. Sels de Na, K, Am, Ba, Ca, éthers méthylque et éthylique, **2**, 267.
- OXYPHÉNYLACÉTONITRILE, **2**, 268.
- OXYPHÉNYLACÉTOTHIAMIDE. Prépar. **2**, 268.
- OXYPHÉNYLPROPIONIQUE (Acide). Prépar. Dér. bromé, **1**, 69.
- OXYPHÉNYLSULFO-URÉE. Prépar. Propr. **1**, 185.
- OXYPROPYLBENZINE-SULFONIQUE (Acide), **2**, 603. Amide, **2**, 604.
- OXYPROPYLBENZOÏQUE (Acide). Dérivés, **1**, 29, 74.
- OXYPYROMÉCAZONIQUE (Acide). Propr. Chlorhydrate, **1**, 484.
- OXYSORBIQUE (Acide). Format. Sel de Ca, **2**, 382.
- OXYTÉRÉPHTALIQUE (Acide). Action de NaHO en fusion, **2**, 177.
- OXYTÉTRIQUE (Acide). Prépar. Sels de Am, Ag, K, Na, Ba, Ca, Pb, Cu, éther, amide, éther amidé, **1**, 577. — Action de H naissant, **1**, 580. — Constitut. du radical oxytétrique, **2**, 36.
- OZONE. Format. d'ozone en prés. d'hydrocarbures, **1**, 176. — Solubil. de l'ozone dans l'eau, **2**, 232. — Influence de la températ. sur sa product. et nouv. appareil ozonisateur, **2**, 232. — Sur l'existence de l'ozone dans l'atmosphère, **2**, 347. — Action de CO^2 sur les papiers ozonoscopiques à l'iodure de potassium, **2**, 339. — Influence du froid sur la product. de l'ozone, **2**, 674.

P

PALLADIUM. Chlorure double de Pd et d'urée, **2**, 96. — Chlorure double

- de Pd, et de Am, **2**, 97. — Chlorure de palladium, **2**, 97.
- PALMELLINE, **2**, 620.
- PARA-ALDÉHYDÉMETOXYBENZOÏQUE (Acide), **2**, 281.
- PARANIQUE (Acide). Constitut. **1**, 207.
- PARABROMOPHÉNYLMERCAPTAN, **1**, 411.
- PARABUTÉNYLPHÉNOL, **2**, 695.
- PARACOUARIQUE (Acide). Action de NaHO en fusion, **2**, 177.
- PARACRÉSOL, **1**, 442.
- PARACRÉSYLETHYLSULFO-URÉF, **2**, 697.
- PARACRÉSILGLYCOCOLLE, **2**, 697.
- PARACRÉSILPHÉNYLSULFO-URÉE, **2**, 697.
- PARACRÉSILSULFO-URÉE, **2**, 697.
- PARACRÉSILURÉE, **2**, 252.
- PARADIETHYLBENZÈNE. Prépar. avec la paradi bromobenzène, **2**, 263.
- PARADIETHYLBENZÈNE-SULFONIQUE (Acide), **2**, 264.
- PARA-ÉTHYLBENZOÏQUE (Acide). Dér. mononitré : sels de Ba, Ca, Sr, Na, **2**, 264.
- PARAFLUOROBENZÈNE-SULFAMIDE. Prop. **1**, 308.
- PARAFLUOROBENZÈNE-SULFONÉ (Acide). Prépar. chlorure, **1**, 308.
- PARAGLUCONIQUE (Acide). Prépar. Sels de Am, K, Ba, Ca, Pb, **2**, 501.
- PARAHYDROCYANALDINE. Formation. Prop. **2**, 646.
- PARALEUCANILINE. Sa prés. dans les résidus de fabricat. de la fuchsine, **2**, 591.
- PARAMÉTHYLUMÈNE. Prop. **1**, 320.
- PARAMIDOPHÉNYLSULFUREUX (Acide). Sels de Na, K, d'aniline, **2**, 270.
- PARANITRO-OXYPHÉNYLACÉTIQUE. Prépar. Sels de Na, Ba, Cu, **2**, 269.
- PARANITROPHÉNYLACÉTIQUE (Acide). Sels de Ba, Zn, Ag, éthers méthylque et éthylique, **2**, 426.
- PARA-OXYPHÉNYLACÉTIQUE (Acide). Prépar. Prop. Sels de Am, Ag, Pb, Ca. Ether éthylique, **1**, 333.
- PARA-OXYSALICYLIQUE (Acide). Prépar. **2**, 173.
- PARAPHÉNYLÈNE-DIAMINE. Action de l'hypochlorite de chaux sur le chlorure de la base, **1**, 269. — Mat. color. sulfurée qui dérive de cette diamine, **2**, 404.
- PARATHIONIQUE (Acide) de *Gerhardt*, **2**, 51.
- PARATOLUIDINE. Action sur la naphthoquinone, **2**, 435. — Dér. divers (*Staats*), **2**, 696. — Dér. nitrés (*Beilstein*), **2**, 698.
- PARATOLUIQUE (Acide). Nouv. dérivés, **1**, 310.
- PARATOLUYLANILIDE. Prépar. **1**, 310.
- PARATOLUYLÈNE - DIAMINE. Chlorhydrate, chloroplatinate, sulfate, dérivé diacétylé, **1**, 223.
- PAROXYBENZOÏQUE (Acide). Action de NaHO en fusion, **2**, 176.
- PAROXYBENZOÏQUE (Aldéhyde). Action de l'anhydride isobutyrique, **2**, 695.
- PAROXYMÉSITYLÉNIQUE (Acide). Prop. Sel de Ba, éthers méthylque et éthylique, **1**, 32.
- PARVOLINE. Chloroplatinate, **2**, 214.
- PENTACHLORURE D'ANTIMOINE. Combinais. avec PCl_3 , **2**, 562.
- D'IODE, **2**, 686.
- DE PHOSPHORE. Sa combinais. avec SbCl_3 , **2**, 562.
- PENTADÉCYLIQUE (Acide). Prépar. Prop. **1**, 542.
- PENTASULFURE DE PHOSPHORE. Prépar. **1**, 110. — Dens. vap. **1**, 113.
- PENTATHIONIQUE (Acide). Exist. problémat. **2**, 690.
- PENTIQUE (Acide). Prépar. Sels de Ca, Ba, **1**, 575.
- PEPTONE. Prop. (*Pekelharing, Henninger*), **2**, 196.
- PERBROMIQUE (Acide). Prépar. **2**, 235.
- PERCHLORIQUE (Acide). Son emploi comme réactif des alcaloïdes, **2**, 445.
- PERCHLORURE DE PHOSPHORE. Combin. avec SbCl_3 , **2**, 562. — Combin. avec l'éther, **2**, 566.
- PERMANGANATE DE POTASSIUM. Action de divers réducteurs, **1**, 471.
- PEROXYDE D'AZOTE. Action de SO^4H^+ concentré, **1**, 142.
- PERSULFURIQUE (Acide). Format. par l'électrolyse, **1**, 242. — Chal. de format. **1**, 246.
- PÉTROLES. Produits conten. dans les cokes des pétroles d'Amérique, **1**, 545, 567. — Rech. sur les pétroles du Caucase (*Schutzenberger et Ionine*), **2**, 673. — Prix proposé par l'Université de St-Petersbourg pour des rech. chim. sur le naphte du Caucase, **2**, 679. — Rech. sur les pétroles du commerce (*Ogloblenc*), **2**, 682.
- PHÉNACÉTIQUE (Acide). Format. Prop. Sels de Ca, Cu, Ag, **1**, 331.
- PHÉNANTHRAQUINONE. Action de AzH_3 , **1**, 324; **2**, 433. — Action sur le zinc-éthyle, **2**, 278. — Action de la méthylamine, **2**, 434.
- PHÉNANTHRAQUINONIMIDE, **2**, 433.
- PHÉNANTHRÈNE. Constitut. (*G. Schultz*) **1**, 272. — Solubil. dans l'alcool absolu et dans le toluène, **2**, 536.
- PHÉNOGLUCINE. Prépar. Prop. **1**, 585.
- PHÉNOL. Excrétion du phénol introduit dans l'économie animale, **1**,

229. — Sa format. par la putréfact. des mat. albuminoïdes, **1**, 230. — Recherche du phénol, **2**, 121. — Combin. des phénols avec le trichlorure de benzyle, **2**, 279. — Action du chlorure de chaux : format. de phénol trichloré, **2**, 345.
- PHÉNOLDISULFONIQUE (Acide). Dérivés, **2**, 264.
- PHÉNOLGLUCOSIDE. Synth. **2**, 374.
- PHÉNOLGLYCOLIQUE (Acide). Mode de prépar. avantageux, **2**, 162.
- PHÉNYLACÉTIQUE (Acide). Format. dans la putréfact. des mat. albuminoïdes, **1**, 331. — Sa transformat. dans l'organisme animal, **1**, 334.
- PHÉNYLAMIDOAZOPHÉNYLSULFITE DE POTASSIUM (tropolone OO), **1**, 328.
- PHÉNYLAMIDO- α -BUTYRIQUE (Acide). Prépar. **1**, 205.
- PHÉNYLAMIDO-ISOVALÉRIQUE (Acide). **1**, 205.
- PHÉNYLAMIDOPHÉNYLSULFONE. Dér. trinitré, **2**, 107.
- PHÉNYLARSINIQUES (Acides). Leur action sur l'économie, **1**, 235.
- PHÉNYLBENZAMIDE. Action du soufre, **2**, 580.
- PHÉNYLBÉTAINÉ. Prépar. chlorhydrate, chloroplatinate, chloréthylate, **2**, 431.
- PHÉNYLBROMOLACTIQUES (Acides), **2**, 580.
- PHÉNYLCYANAMIDE. Format. **1**, 214.
- PHÉNYLCYANIMIDE. Chloroplatinate, dérivé argentique, **2**, 250.
- PHÉNYLDIBROMOPROPIONIQUE (Acide). Éthers méthyllique, éthylique, propylique, **2**, 98.
- PHÉNYLDICHLORACÉTIQUE (Acide). Prépar. Sel de K. Ether éthylique, **1**, 317.
- PHÉNYLDIMÉTHYLURÉE, **1**, 123.
- PHÉNYLÉNANISALDÉHYDINE. Prépar. Chlorhydrate, **1**, 378.
- PHÉNYLÉNÉRBENZALDÉHYDINE. Prépar. Chlorhydrate, chloroplatinate, azotate, bisulfate, **1**, 374.
- PHÉNYLÉNEDISULFACÉTIQUE (Acide). Prépar. **2**, 425.
- PHÉNYLÉNÉFURFURALDÉHYDINE. Prépar. chloroplatinate, azotate, sulfate acide, **1**, 376.
- PHÉNYLÈNE-URÉE, **1**, 188.
- PHÉNYLÉTHYLAMINE. Décompos. remarquable de son chlorhydrate, **2**, 273.
- PHÉNYLÉTHYLPROPIONIQUE (Acide). Prépar. **2**, 612.
- PHÉNYLGLYCÉRIQUE (Acide) ou ACIDE STYÉRIQUE. Prépar. Sels de K, Ba, Ag, **2**, 99. — Transform. en dibenzoylphénylglycérat d'éthyle, **2**, 100.
- PHÉNYLGLYOXYLIQUE (Acide). Sels de K, Na, Am, Ca, Sr, Ba, Ag, Cu, Zn, Pb, **1**, 316. — Éthers méthyllique, éthylique, propylique, isobutylique, amylique, **1**, 317. — Amides α , β et γ , **1**, 318. — Réaction de l'acide phénylglyoxylique, **2**, 297.
- PHÉNYL-LACTIQUES (Acides), **2**, 579.
- PHÉNYLMONOBROMOPROPIONIQUE (Acide), **2**, 98.
- PHÉNYLNAPHTALINE. Synth. **2**, 304.
- PHÉNYLNAPHTYL CARBAZOL. Solubil. dans l'alcool absolu et dans le toluène, **2**, 536. — Synthèse, **2**, 611.
- PHÉNYLOXYACRYLIQUE (Acide), **2**, 580.
- PHÉNYLPROPIONIQUE (Acide). Format. dans la putréfact. de la fibrine, etc. **1**, 331. — Sa transformat. dans l'organisme animal, **1**, 334.
- PHÉNYVALÉRIANIQUE (Acide normal), **2**, 613.
- PHLORÉTIQUE (Acide). Action de NaHO en fusion, **2**, 177.
- PHLOROGLUCINE. Isomères de ce corps. **1**, 582. — Format. dans la fusion de la rhamnetine avec la potasse, **2**, 310.
- PHOSPHANILIDE-SULFUREUX (Acide). Trichlorure, éthers éthylique et méthyllique, **2**, 270.
- PHOSPHATES. Rétrogradat. des phosphates dans les superphosphates employés en agriculture, **1**, 98, 146. — Rétrogradat. des phosphates solubles dans le citrate ammoniacal, **1**, 148, 153. — Rétrogradat. des phosphates additionnés de SO^{Ca} , **1**, 193. — Rétrogradat. des phosphates, **1**, 191. — Propriétés du phosphate bicalcique, **1**, 194. — Extract. de l'acide phosphorique des phosphates naturels, **2**, 190. — Phosphates contenus dans le sol, **2**, 341. — Expér. de diffusion sur les phosphates de sodium, **2**, 465. — Diffus. des phosphates alcalins en solut. aqueuse, **2**, 466.
- DE LITHIUM, **2**, 687.
- DE ZINC. Rech. de *Damel*, **1**, 474.
- PHOSPHORE. Fabricat. **2**, 128. — Son éliminat. de la fonte, **2**, 720.
- PHOSPHORIQUE (Acide). Fabricat. **1**, 563. — Prépar. industr. au moyen des phosphates naturels, **2**, 190. — Dosage dans les engrais, **2**, 717.
- PHOSPHORITES. Leur décompos. par la tourbe, en prés. de différ. sels, **2**, 348.
- PHTALATE DE CALCIUM. Produits de sa distillat. sèche, **1**, 537.
- PHTALÉINE DE LA DIMÉTHYLANILINE, **2**, 401.
- PHTALIQUE (Anhydride). Dens. de vap.

- 2, 516. — Action sur la naphthaline en prés. de Al^iCl^3 , 2, 531.
- PHYTOLACCIQUE (Acide). Extract. Propr. 2, 676.
- PICOLINES (α et β). 2, 378. — Chloroplatinates, 2, 383.
- PICOLIQUE (Acide). Propr. Sels de K, Am, Ca, Ba, Mg, Cd, Cu, chlorhydrate, chloroplatinate, 2, 380. — Distillat. sèche du picolate de Ca: Action de l'amalgame de Na sur le picolate de Na, 2, 381.
- PICRATE D'ÉTHYLE. Prépar. 1, 488. — D'INDOL, 2, 293. — DE LITHIUM, 1, 474. — DE PHÉNYLE, 1, 489.
- PILOCARPINE. Extract. et analyse, 2, 341.
- PIPÉRIDINE, 1, 380. — Transform. en pyridine, 2, 390.
- PITTACAL. Prépar. 2, 288.
- PLANTES. Des mat. organiques peuvent-elles suppléer le gaz CO^2 dans la nutrition des plantes chlorophylliennes ? 1, 437.
- PLATINE. Quelques nouv. composés du Pt (*E. de Meyer*), 1, 172. — Séparat. de Au et son dosage dans les alliages, 1, 418. — Volatilité du Pt dans un courant de Cl, 2, 351. — Séparat. des métaux qui accompagnent les minerais de Pt (*Willm.*, 2, 679).
- PLATINES FULMINANTS. Rech. de M. *E. de Meyer*, 1, 172.
- PLATINOCYANURE DOUBLE DE Mg ET DE K. Format. Propr. 2, 630.
- PLOMB. Dosage de petites quantités de métal, 1, 283. — Attaque des tuyaux de plomb par les eaux, 1, 499.
- PLOMBIQUE (Acide). Sels de l'acide plombique, 1, 171.
- PLOMB-TÉTRÉTHYLE. Prépar. 2, 691.
- POIDS ATOMIQUES. Poids atom. de l'antimoine : (*Kessler*), 1, 170 ; (*Cooke*), 1, 171. — Poids atom. du tellure, 2, 685.
- POLYMERISATION des acides non saturés, 2, 373.
- POPULINE. Mat. sucrée produite dans sa décompos. 2, 257.
- POTASSE. Extract. du suint des laines, 2, 332. — Nouv. procédé de prépar. 2, 718.
- POTASSIUM-CYANAMIDE. Action de CO^2 1, 119.
- POTASSIUM-QUERCITRIN. Prépar. 2, 179.
- POUVOIR ROTATOIRE. Pouv. rotat. spécif. de l'isocholestérine, 2, 117.
- PROPÉNYLBENZINE-SULFAMIDE, 2, 604.
- PROPÉNYLBENZOIQUE (Acide). Format. Sels de Cu, Ba, Am, 1, 29. Isomère, 1, 30. — Sels de Am, Ca, Cu, de l'acide isomère, 1, 75.
- PROPIONYLE-SULFO-URÉE, 1, 69.
- PROPYLGLYCOL. Décompos. par la fermentation : format. d'un propylglycollévogyre, 2, 129. — Prépar. au moyen de la glycérine, 2, 160.
- PROTAGON. Analyse, 1, 439.
- PROTOCATÉCHIQUE (Acide). Action de NaHO en fusion, 2, 176. — Format. dans la fusion de la rhamnétine avec la potasse, 2, 310.
- PROTOCHLORURE DE CUIVRE. Voy. CHLORURE CUIVREUX.
- D'IODE. Chal. de format. 2, 15.
- PROTOXYDE D'AZOTE (Acide hypozo-teux). Prépar. de ses sels, 2, 47.
- PYRÈNE. Solubil. dans l'alcool absolu et dans le toluène, 2, 536.
- PYRIDINE. Action du Br, 1, 381. — Format. au moyen de la pipéridine, 2, 390.
- PYRITES. Désulfurat. des résidus de pyrite, 2, 623.
- PYROCHOLESTÉRIQUE (Acide). Prépar. 2, 61.
- PYROCINCHONIQUE (Acide). Prépar. Propr. 2, 184.
- PYROGALLATE DE POTASSIUM. Action sur AzO , 2, 469. — ÉTHYLÉNIQUE. Prépar. Propr. 2, 520.
- PYROGALLIQUE-AZOBENZINE (Acide). Prépar. 2, 659.
- PYROGALLOL. Propr. antiseptiques, 2, 124. — Ether éthylenique, 2, 520.
- PYROGALLOTRIGLYCOLIQUE (Acide). Prépar. Propr. Sels de K, 2, 163.
- PYROMÉCAZONIQUE (Acide). Prépar. Propr. Dér. salins, 1, 485.
- PYROMÉCONIQUE (Acide). Prépar. Propr. 1, 479. — Sels de K, Na, Am, Ba, Ca, 1, 480. — Dér. acétylé, chlorhydrate, sulfate, 1, 481. — Action des acides AZO^2H et AZO^3H , 1, 482.
- PYROPHOSPHATES ALCALINS. Combinés avec l'uranium, 2, 20. — DE LITHIUM, 2, 688.
- PYROTÉRÉBIQUE (Acide), 2, 654.
- PYRROL. Extract. du goudron animal et purificat. 2, 384.
- PYRUVIQUE (Acide). Format. au moyen de l'acide tartrique, 2, 49.

QUERCIGLUCINE. Prépar. Propr. 1, 585.

QUERCITRIN. Analyse, 2, 178.

QUINAMINE. Extraction. Propr. 1, 134.

QUINAMINE. Sels de quinamine : azotate, chlorate, perchlorate, iodhydrate, chloroplatinate, **1**, 136. — Pouvr. rotat. de la quinamine, **1**, 137.

QUINHYDRONE. Formule d'après *Wichelhaus*, **2**, 436; form. d'après *Nietzki*, **2**, 438.

QUININE. Son oxydat. par MnO^4K (*Hoogewerff et van Dorp*), **1**, 90. — Nouv. alcali dér. de la quinine (*Boutlerow et Wischnegradsky*). Chloroplatinate, picrate, **2**, 43. — Prod. d'oxydat. (*Skraup*), **2**, 180.

QUINIQUE (Acide). Prépar. **2**, 181.

QUINOLÉINE. Oxydat. par MnO^4K , **1**, 92, 385. Oxydat. par un mélange de SO^4H^2 et de AzO^3H fumant, **1**, 95. — Synth. par l'allylaniline, **1**, 96. — Dér. de réduction de la quino-
léine, **1**, 534. — Synth. par l'hydro-
carbostyrol, **2**, 309. — Fixat. de II
sur la quino-
léine, **2**, 339.

QUINOLÉINE-DICARBONIQUE (Acide), **2**, 662.

QUINOLÉINE-MONOCARBONIQUE (Acide), **1**, 88. — Sels de Ag, Cu, chloro-
platinate, **2**, 662.

QUINONES. Action de AzH^3 , **1**, 323; **2**, 433. — Action des amines, **2**, 434. — Quinone $C^{14}H^6O^4$ contenue dans *l'agaricus atrotomentosus*, **2**, 445; dérivé benzoylique, action de AzO^3H étendu sur la quinone **2**, 446.

R

RÉACTIONS (chimiques). Limites et vitesses, **2**, 223.

RÉSINE. Rech. et dosage de la résine dans les huiles du commerce, **1**, 461, 525.

— DE PALISSANDRE, **1**, 435.

RÉSOUQUINONE, **2**, 439.

RÉSORCINE. Dens. de vap. **2**, 516.

RÉSORCINE-DISULFONIQUE (Acide). Prépar. Sels de K, Ba, **2**, 277.

RÉSORCINODIACÉTIQUE (Acide), **2**, 425.

RÉSORCYLIQUE (Acide), **1**, 368.

RÉTINOL, **2**, 293.

RHAMNÉTINE. Prod. de sa fusion avec KHO , **2**, 310.

ROSANILINE. Constitut. des sels de rosaniline (*Rosenstiehl*), **1**, 312, 426. — Mat. color. du groupe de la rosaniline (*Em.* et *O. Fischer*), **2**, 402. — Rech. dessels de rosaniline dans les vins, **2**, 618. — Sur les rosanilines (*Rosenstiehl*), **2**, 675.

ROUGE TURC. Analyse de l'huile employée pour rouge turc, **1**, 286.

RUBIANIQUE (Acide). Décompos. par HCl en prés. du Hg, **2**, 609.

S

SACCHARIQUE (Acide). Action de PCl^5 , **2**, 255. — Action de PCl^5 et de HI, **2**, 256.

SACCHAROSES. Remarques de M. Berthelot, **2**, 82. — Prépar. de la saccharose en partant des glucoses, **2**, 326.

SALICYLIQUE (Acide). Action de N^oHO en fusion, **2**, 176. — Sa recherche dans le cidre, **2**, 500.

SALICYLIQUE. (Aldéhyde). Action de l'anhydride isobutyrique, **2**, 695.

SANG. Subst. des globules et de la partie liquide qui absorbent CO^2 , **1**, 165.

SANTAL. Mat. color. du bois de santal, **1**, 139.

SANTONEUX (Acide). Prépar. Ethers éthylique et méthylique, **2**, 312.

SCATOL. Prépar. Action physiologique (*Brieger*), **2**, 544. — Formule empirique et prépar. (*Vencki*), **2**, 545.

SCORODITE. Sa production artificielle, **1**, 49, 151.

SEIGLE ERGOTÉ. Sa recherche dans la farine, **2**, 122.

SÉLÉNHYDRIQUE (Acide). Prépar. **2**, 69.

SÉLÉNIEUX (Acide). Constitution, **2**, 638.

SELS. Etat des sels doubles en dissolution, **2**, 230.

SESQUIOXYDE DE CHROME. Action de H^2S , de O, de Cl, **2**, 71. — Oxydat. partielle pendant la calcination, **2**, 86.

SILICATES. Dosage de FeO dans les silicates, **1**, 446.

SILICE. Pouvoir absorbant de la silice précipitée, **1**, 10. — Sur la silice gélatineuse et son emploi comme membrane pour la dialyse, **1**, 10.

SILICIUM. Dosage du Si dans la fonte et dans l'acier (*Drown*); **2**, 716: (*Allen*), **2**, 717.

SODIUM. Prépar. dans le convertisseur Bessener, **2**, 128, 719.

SODIUM-CYANAMIDE. Action de CO^2 , **1**, 118.

SODIUM-QUERCÉTINE, **2**, 179.

SORE. Influence de la compos. chim.

- de l'eau dans la prépar. de la soie grège, **1**, 287.
- SOLIDIFICATION. Point de solidificat. du brome, **1**, 472.
- SORBINE. Prépar. **2**, 218.
- SORBIQUE (Acide). Structure, **2**, 328. — Prod. d'addition, **2**, 653.
- SORBITE. Prépar. **2**, 218.
- SOUDE. Désulfurat. des lessives de soude, **2**, 623, 624. — Nouv. procédé de prépar. de la soude, **2**, 718.
- SOUFRE. Action sur l'eau, **2**, 67. — Procédé d'extract. **2**, 190. — Régénérat. avec les gaz SO^2 et H^2S , **2**, 668.
- SOUS-NITRATE DE BISMUTH. Sa teneur en plomb, **1**, 195.
- STABILITÉ CHIMIQUE de la mat. en vibration sonore, **1**, 547.
- STANNAMYLES. Diiodure, **2**, 477.
- STANNÉTHYLE. Prépar. **2**, 690.
- STANNISOPROPYLES. Diiodure, dichlorure, **2**, 476.
- STANNOBUTYLES. Diiodure, dichlorure, **2**, 476.
- STANNOPROPYLES. Diiodure, dichlorure, **2**, 475.
- STILBÈNE, **2**, 511.
- STRONTIUM-CYANAMIDE. Action de CO^2 , **1**, 120.
- STYCÉRIQUE (Acide), **2**, 100.
- STYPHIQUE (Acide) ou TRINITRORÉSORCINE. Modes de préparation, **2**, 517. — Action du brome, **2**, 520.
- STYROL. Sa format. par la décompos. du chlorhydrate de phényléthylamine, **2**, 273.
- SUCCINIMIDE. Action du zinc et du PCl^5 , **2**, 582.
- SUCRES. Fermentat. qui se produisent dans l'extract. des jus sucrés par diffusion, **1**, 1. — Pouvr. réduct. du sucre de lait sur la liq. cuproalcaline, **1**, 23. — Sur les dér. sodiques de quelques sucres, **1**, 23. — Sur les causes d'inversion du sucre de canne, **1**, 211. — Sucre neutre ou glucose inactif (Gayon) **1**, 242, 253; (Horsin-Déon), **1**, 242, 256. — Action de PCl^3 sur quelques sucres, **2**, 255. — Procédé d'extract. du sucre des jus de betteraves et de canne et des mélasses, **2**, 622.
- SULFACÉTOCARBAMIQUE (Acide), **2**, 249.
- SULFAMINEPARATOLUIQUE (Acide). Format. **1**, 217. — Transform. en acide sulfotéréphtalique, **1**, 218. — Prod. d'oxydat. **2**, 595.
- SULFAMINISOPHTALIQUE (Anhydride), **2**, 424.
- SULFANILIQUE (Acide). Dér. triméthylé, **2**, 427.
- SULFATES. Rech. de M. Etard, **1**, 174. — NEUTRE D'ÉTHYLE, **2**, 53. — FERROSO-FERRIQUE ROSE. Prépar. **1**, 174. — DE MÉTHYLE, **2**, 50. — DE MÉTHYLOXYDIMORPHINE, **2**, 710. — DE POTASSIUM. Expér. de diffusion, **2**, 465. — Prépar. au moyen de la carnallite, **2**, 621. — TRITHIOBASIQUE DE MERCURE, **2**, 689.
- SULFHYDANTOÏNE. Décompos. par l'hydrate de baryum, **2**, 246. — Formules des sulphydantoïnes, **2**, 248.
- SULFHYDRATES. Chaleur de format. (J. Thomsen) **1**, 168.
- SULFITES. Rech. dans le cidre, **2**, 560.
- SULFOBENZIDE. Action de la chlorhydrine sulfurique, **2**, 26.
- SULFOBENZIDE-DISULFUREUX (Acide). Prépar. Sel de Ba, **1**, 26.
- SULFOCYANACÉTIQUE (Acide). Format. **2**, 249.
- SULFOCYANATE AMMONIQUE. Action sur l'hydrate de chloral, **1**, 117. — Action de l'acétone monochlorée, **1**, 203. — Emploi pour la séparat. des métaux appartenant au groupe du sulfure ammonique (Zn, Fe, Ni, Co, Ur), **2**, 713. — DE GUANIDINE. Sa désulfurat. **1**, 205. — DE PLATINE **1**, 250 (Marcano); **1**, 402 (Wyrnouboff).
- SULFOCYANOPROPIONATE D'ÉTHYLE (α), **1**, 69.
- SULFODILACTIQUE (Acide). Nouv. méthode de préparat. **2**, 254.
- SULFOPARATOLUIQUE (Acide). Prépar. **1**, 311.
- SULFOPARATOLUYLAMIDE. Prépar. **1**, 311.
- SULFOTÉRÉPHTALIQUE (Acide). Prépar. Sels de K, Ba, **1**, 218.
- SULFOTOLUIDE. Sa constitut. **1**, 73.
- SULFO-URAMIDOBARBITURIQUE (Acide). Prépar. Propr. **2**, 584.
- SULFURES. Chal. de format. (Thomson), **1**, 168. — Chal. de format. des sulfures alcalino-terreux (Sabatier), **2**, 90. — Éliminat. des sulfures accompagnant la soude et la potasse brutes fabriquées par le procédé Leblanc, **2**, 623, 624.
- SULFURE DE CARBONE. Son action sur la triméthylamine, **1**, 13. — Action de SbCl^3 , **2**, 201. — Dessiccateur pour CS^2 , **2**, 231. — Action de PH^4I , **2**, 237. — Inflammabilité du CS^2 , **2**, 562. — DE PHOSPHORE. Prépar. des divers sulfures de phosphore, **1**, 110. — DE ZINC. Fabricat. **2**, 623.

SULFUREUX (Acide). Traitement des gaz renfermant SO^2 , 2, 191. — Recherche de SO^2 dans le cidre, 2, 560. — Rech. et dosage de SO^2 dans le vin, 2, 619.

SULFURIQUE (Acide). Pertes de nitre dans la fabricat. de SO^4H^2 , 1, 43, 46, 47, 48. — Explosion d'un alambic de Pt servant à la concentration de SO^4H^2 , 1, 50, 97. — Action sur les acides de l'azote, 1, 142. — Dosage volumétr. de SO^4H^2 , 2, 119. — Introd. des produits nitrés dans la fabric. de SO^4H^2 , 2, 314. — Pertes de nitre dans les fabriques de SO^4H^2 , 2, 315, 316, 317, 318, 319, 320. — Nouv. procédé de prépar. de SO^4H^2 , 2, 719.

SUPERPHOSPHATES. Rétrogradation des phosphates dans les superphosphates employés en agriculture (Millot), 1, 148, 149. — Rétrogradat. des phosphates solubles dans le citrate ammoniacal (Colson), 1, 146, 153. — Rétrogradat. des superphosphates (Joulie), 2, 553.

T

TANNIN. Dosage volumétr. 2, 119.

TARTRIQUE (Acide). Transform. en acides glycolique et pyruvique, 2, 495.

TAUROCRÉATINE, 1, 229.

TAUROCYAMINE. Prépar. 1, 229.

TELLURE. Détermin. de son poids atom. 2, 685.

TÉRÉBENTHÈNES. Rech. de M. Flavitzy, 1, 162. — Sur l'hydrate de térébenthène gauche, 1, 296. — Action de l'iode sur le térébenthène (Armstrong), 2, 261. — Action de SO^4H^2 sur les térébenthènes (Armstrong), 2, 262. — Quelques propr. des térébenthènes (Flavitzy), 2, 342. — Dichlorhydrate de térébenthène (de Montgolfier), 2, 509.

TÉRÉBENTHINE. Action de l'iode sur une variété de térébenthine, 2, 260.

TÉRÉPHTALAMIDE BROMÉE, 1, 312.

TÉRÉPHTALIQUE MONOBROMÉ (Acide). Prépar. 1, 311. — Ether méthylique, 1, 312. — Action de NaOH sur l'acide téréphtalique bromé, 1, 313.

TERPINE. Prépar. Propr. 1, 183.

TERPINOL. Rech. de M. Flavitzy,

1, 163. — Rech. de M. Tilden, 1, 183.

TERPINYLÈNE. Prépar. 1, 184.

TÉTRABROMOCAPROIQUE (Acide), 2, 654.

TÉTRABROMOQUERCÉTINE. Format. Dér. diacétylé, 2, 179.

TÉTRABROMOQUERCITRIN, 2, 179.

TÉTRABROMURE D'ÉTAÏN. Propr. 1, 470.

TÉTACÉTYLHOMOFUORESCÉINE. Prépar. 2, 705.

TETRACHLORURE DU CHLORURE α -NAPHTH-TYLSULFUREUX. Prépar. 2, 603.

— DE MANGANÈSE, 2, 47.

— DE SOUFRE. Combin. avec ICl^3 pour former SiCl^4 , 1, 98.

— DE TITANE. Action sur l'acide acétique, 1, 252. — Combinais. avec $\text{C}^2\text{H}^3\text{OCl}$, 1, 403. — Combinais. avec PCl^3 et avec l'oxyde d'éthyle, 1, 546, 545, 566. — Combinais. de TiCl^4 avec le chlorure de benzyle, 2, 631.

— DE TOLANE. Format. Propr. 2, 510.

TÉTAMÉTHYLCRÉSYLÈNE-DIAMINE, 2, 416.

TÉTAMÉTHYLDIAMIDOBENZOPHÉNONE.

Prépar. Chloroplatinate, 2, 275.

TÉTAMÉTHYLDIAMIDODIPHÉNYLMÉTHANE. Format. Chloroplatinate, 2, 276, 400.

TÉTAMÉTHYLDIAMIDOPROPYLTIPHÉNYLMÉTHANE, 2, 400.

TÉTAMÉTHYLDIAMIDOTRIPHÉNYLCARBINOL. Constitut. Chlorozincate, sulfate, iodométhylate, 2, 399.

TÉTAMÉTHYLDIAMIDOTRIPHÉNYLMÉTHANE. Prépar. chlorhydrate, iodométhylate, 2, 398.

TÉTAMÉTHYLDIPARAMIDOPHÉNYLOXAMIDE. Propr. 1, 36.

TÉTAMÉTHYLMETAPHÉNYLÈNE-DIAMINE. Prépar. chlorhydrate, iodométhylate, dér. dibromé, 2, 400.

TÉTAMÉTHYLPARAPHÉNYLÈNE-DIAMINE. Prépar. Propr. 1, 34. Chlorhydrate, chloroplatinate, sulfate, 1, 35. — Action des oxydants sur la diamine, 2, 407. — Action du Br, 2, 411.

TÉTAMÉTHYLURÉE. Prépar. Propr. 1, 123.

TÉTAMYLURÉE, 1, 362.

TÉTAPHÉNYLMÉTHANE. Prépar. et structure, 2, 329.

TÉTRIQUE (Acide). Prépar. Propr. 1, 520. — Sels de Am, Ag, K, Na, Ba, Ca, Mg, Zn, Cu, Pb, Fe, 1, 522. — Action de la potasse, de l'acide azotique, de PhCl^3 , 1, 523. — Constitut. du radical tétrique, 2, 34.

TÉTROLIQUE (Acide). Synth. 1, 158.

THALICTRINE, 2, 85.

THERMOCIMIQUES (Recherches). Déterm. de la chaleur d'hydrat. du

- protoxyde de sodium (*Békétoff*), **1**, 160. — Relat. entre la tempér. à laquelle commencent certaines réactions et la chaleur dégagée par celles-ci (*A. Wright et Luff*), **1**, 166. — Chal. de formation des sulfures et sulphydrates (*Thomson*), **1**, 168. — Méthode calorimétrique (*Stohmann*), **1**, 169. — Chal. de formation de S^2O^3 , **1**, 246; de AzH^3 , **1**, 505; des oxydes de l'azote (*Berthelot*), **1**, 509. — Chal. de combust. du fulmicoton, **1**, 581. — Chal. de format. de ICl , ICl^3 , IBr , $BrCl$, KI^3 , KBr^3 , **2**, 15; de Cu^2Cl^2 , Cu^4I^2 (*Berthelot*), **2**, 77. — Chal. de dissolut. de Cu^2Cl^2 , **2**, 76. — Phénomènes calorif. accompagnant la dissolut. des alcools saturés dans l'eau, **2**, 86. — Etude thermochimique des sulfures alcalino-terreux (*Sabatier*), **2**, 90. — Rech. therm. sur les carbonates (*Thomson*), **2**, 461. — Chal. de combust. des alcools propylique normal, isopropylique, secondaire, isobutylique (*Louguine*), **2**, 681.
- THIALDÉHYDE BENZOÏQUE. Prépar. Propr. des deux variétés, **1**, 75.
- THIODIÉTHYLOXAMIDE. Prépar. **1**, 130.
- THIOGLYCOLIQUE (Acide). Réaction caractéristique, **2**, 245.
- THIOTÉTRAPYRIDINE. Prépar. Chlorhydrate, chloroplatinate, chloromercureux, **2**, 450. — Action des métaux, **2**, 452. — Prod. d'oxydat. **2**, 453.
- TOLANE. Prépar. Dichlorures isomér. Tétrachlorure, **2**, 511.
- TOLUÈNE-SULFONÉS (Acides). Modific. para, ortho, méta : chlorure, amide, anilide, toluide, **2**, 277. — Prépar. et propr. des acides toluène-mono-sulfonés isomér., de leurs amides et de leurs sels de K, Na, Am, Ag, Ca, Ba, Pb, Mg, Zn, Cd, Mn, Cu, **2**, 419.
- TOLUIDINE DINITRÉE dér. du toluène trinitré, **2**, 323.
- TOLOÏQUES (Acides). Prépar. des trois acides isomér. Ethers éthyliques, chlorures, acétones, hydrocarbures qui en dérivent, **2**, 593, 594.
- TOLUYLÈNE-DIAMINE. Déterminat. des positions moléculaires, **1**, 373.
- TRIACÉTINE $C^6H^{11}(OC^2H^3O)^3$. Synth. **2**, 847. — Prépar. de la triacétine glycérique, **2**, 847.
- TRIACÉTONAMINE. Produits d'oxydat. **2**, 357. — Chromates de triacétonamine, **2**, 359. — Action de C^2H^4I , **2**, 641.
- TRIALLYLAMINE. Format. **2**, 368.
- TRIAMYLURÉE, **1**, 362.
- TRIBENZOÏLE-MORPHINE, **2**, 711.
- TRIBROMOBENZINE. Action de AzO^3H , **2**, 396.
- TRIBROMODINITROCHRYSÈNE, **2**, 535.
- TRIBROMOPHÉNOLBROME. Prépar. **1**, 310.
- TRIBROMORÉSORCINÉBROME, **1**, 310.
- TRICARBALLYLIQUE (Acide). Prés. dans le suc de betteraves, **2**, 257.
- TRICARBOPYRIDIQUE (Acide). Format. Sels de Ba, Ca, Ag, K, (*Hoogewerff et van Dorp*) **1**, 91; **2**, 393. — Sel diargentique (*Skraup*), **2**, 389. — Se format. dans la décompos. des bases analogues à la quinine (*Dobbie et Ramsay*), **2**, 708.
- TRICHLORACÉTATE DE SODIUM. Distillat. sèche, **2**, 355.
- TRICHLORHYDRINE. Isomère obtenu par l'action du Cl sur le chlorure de propylidène au soleil, **2**, 129.
- TRICHLORONAPHTHALINE (γ). Prépar. **2**, 607.
- TRICHLORURE D'ANTIMOINE. Colorations développées en présence des alcaloïdes, **2**, 308.
- DE BENZYLE. Combin. avec les phénols aromat. **2**, 279.
- D'IODE. Combin. avec SCI^4 pour former $SICI^3$, **1**, 98. — Chal. de format. **2**, 15.
- TRICROTONYLÉNAMINE. Prépar. Propr. Chlorhydrate, azotate, chloroplatinates, chlorautes, **2**, 486.
- TRIDÉCYLIQUE (Acide). Prépar. Propr. **1**, 542.
- TRIÉTHYLBENZINE. Prod. d'oxydat. **2**, 635.
- TRIODOHOMOÉOSINE, **2**, 704.
- TRIODURE D'AMMONIUM, **2**, 46.
- TRIMELLIQUE (Acide). Action de $NaHO$ en fusion, **2**, 176.
- TRIMÉSIQUE (Acide). Prod. d'oxydat. de la triéthylbenzine, **2**, 637.
- TRIMÉTHYLAMIDOSALICYLIQUE (Acide) ou OXYBÉTAÏNE, **2**, 431.
- TRIMÉTYLAMINE. Action sur CS^2 , **1**, 13. — Compos. de la triméthylamine commerciale, **2**, 554.
- TRIMÉTHYLCARBINAMINE. Propr. Dér. salins, **1**, 298.
- TRIMÉTHYLPARAPHÉNYLÈNE-DIAMINE. Prépar. Propr. **2**, 408.
- TRIMÉTHYLTHIAMIDOBENZOL. Propr. **2**, 409.
- TRINITROCRÉSOL, **2**, 415.
- TRINITROORTHOCHLOROBENZOPICRATOLUIDE, **2**, 701.
- TRINITRO-OXYBENZINE-AZOBENZINE. Prépar. **2**, 658.
- TRINITROPHÉLOROLUCINE. Prépar. Prop. **1**, 28.

TRINITROBENZÈNE. Prépar. **2**, 517.
 TRINITRORÉSORCINE (ou acide styphni-
 que). Modes de prépar. **2**, 517.
 TRINITROSOPHLOREGLUCINE. Prépar. **1**,
 28.
 TRIORTHOCRÉSYLGUANIDINE, **2**, 418.
 TRIORTHOCRÉSYLOXALYLGUANIDINE, **2**,
 418.
 TRIOXYQUINONE. Prépar. Propr. Sels
 de Ba, Pb, Ag. Dér. triacétylé, tri-
 benzoylé, bromé, **2**, 518.
 TRIOXYTOLUQUINONE. Prépar. Dér.
 triacétylé, **2**, 519.
 TRISULFATE MONOTHIOBASIQUE DE
 MERCURE, **2**, 689.
 TRITOXYDE D'ARGENT, **2**, 138.
 TROPÉOLINES (Rech. de O. N. Witt),
1, 328.
 TROPIDINE. Prépar. Propr. Chloropla-
 tinat, **1**, 384.
 TROPIQUE (Acide). Dér. éthylique,
 chlorure, **1**, 384.
 TUNGSTATES. Rech. sur les tungstates
 des sesquioxides terreux et métal-
 liques (Lefort), **1**, 175.
 TUNGSTÈNE. Bronze de tungstène, **2**,
 553. — Dosage du tungstène dans
 l'acier et dans les alliages, **2**, 617.
 TUNGSTITE DE SODIUM, **2**, 553.
 TYROSINE. Dédoublément dans la pu-
 tréfaction, **1**, 443. — Sa transform.
 en acide hydroparacoumarique par
 la putréfaction, **1**, 444.

U

ULMIQUES (Mat.). Synth. **1**, 262.
 UNDÉCYLIQUE (Acide), ou ACIDE MÉ-
 THYLDIBUTYLACÉTIQUE. Format. **1**,
 539. Prépar. **1**, 542.
 URANIUM. Ses combinais. avec les py-
 rophosphates et les métaphosphates
 alcalins, **2**, 20.
 URÉE. Son dosage par les hypo-
 chlorites et les hypobromites alca-
 lins, **1**, 102, 147. — Influence des
 sucres sur le dosage de l'urée dans
 l'urine **1**, 165, 147. — Dosage par
 l'hypobromite de sodium, **1**, 410.
 — Influence du glucose sur le do-
 sage de l'urée, **2**, 80. — Chlorure
 double de Pd et d'urée, **2**, 96. —
 Action des chlorures des acides
 sulfoconjugués, **2**, 207. — Chloro-
 platinat d'urée, **2**, 245. — Dosage
 de l'urée, **2**, 551. — Dosage de
 l'urée par l'hypobromite de soude,
2, 632.
 — MÉTHYLÉE. Nitrate, **2**, 583.
 URÉES POLYSUBSTITUÉES. Format. **1**,

122, 123. — Urées substituées des
 toluidines isomér. **2**, 252.

V

VALÉRYLÈNE. Sa transformat. en ter-
 pinène, **1**, 24.
 VANADATES DE MAGNÉSIUM, **2**, 688.
 VANADIUM. Dosage volumétr. **1**, 447.
 VARECH. Prépar. des cendres de va-
 rech destin. à l'extract. de l'iode,
1, 559. — Nouv. procédé d'extract.
 de IK des varechs, **2**, 627.
 VÉRATRINE, **2**, 61.
 VERINE, **2**, 61.
 VIN. Analyse, **2**, 618.
 VINASSES. Voy. DISTILLERIES.
 VIOLET DE MÉTHYLE. Nouv. mode de
 format. **1**, 592.
 VOLUMES ATOMIQUES. Vol. atom. des
 métaux du groupe du cérium, **1**,
 115.

X

XYLÈNE-SULFAMIDES. Oxydat. des mé-
 taxylène-sulfamides (O. Jacobson),
1, 221. — Oxydat. des xylène-sul-
 famides (Tra Remsen), **1**, 222.
 XYLIDINE (Ortho). Prépar. Chlorhy-
 drate, azotate, sulfate acide, oxalate.
2, 172. — Action de AzO^2H sur la
 xylidine dér. du nitroxylène solide,
2, 332.
 XYLIQUE (Acide). Synth. **2**, 597. Sels
 de Ba, Ca, Am, Ag, chlorure, amide,
 anilide, **2**, 598.

Z

ZINC. Dosage volumétr. **1**, 280. —
 dosage électrolytique, **1**, 289. —
 Perforation des réservoirs de zinc,
1, 499. — Séparat. du cadmium, **2**,
 18. Séparat. au moyen du sulfocya-
 nate d'ammonium, **2**, 713.
 ZINC-ÉTHYLE. Action sur la phénan-
 thraquinone, **2**, 278.
 ZINC-MÉTHYLE. Action sur les chloru-
 res d'acétyle mono-, bi-, et trichloré,
2, 331.
 ZINC-PROPYLE (normal). Action sur le
 chlorure de butyryle normal, **2**,
 347.

